Chem 339.2

Chem. 339 hd Zeise

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber

das Verhalten

des

Chlorplatins zum Alkohol

und

die Producte ihrer Wechselwirkung,

von

W. Chp. Zeise,

Professor der Chemie an der Universität zu Kopenhagen.

Nebst einem Anhang

über Platinalampen und Lampenessig, sowie über Chloräther und schweren Salzäther.

Aus dem Lateinischen, Dänischen und Englischen übersetzt.

(Aus dem Neuen Jahrbuch der Chemie und Physik Bd. II. Heft 4. und Bd. III. Heft 2. besonders abgedruckt.)

Halle,

bei Anton und Gelbcke.

1831.

Digitized by Google

Die beiliegende, ursprünglich zum 2ten Bande des neuen Jahrbuches der Chemie und Physik gehörige Kupfertafel (Taf. II) enthält die im Text erwähnten Zeichnungen.

Fig. 1—3 zeigt die zusammengesetzte Lampe Zeise's (vgl. S. 48 Anm.)

Fig. 4—5 giebt eine Ansicht von Merryweather's Platinaglühlampe (vgl. S. 76).

Fig. 6 gehört nicht hieher, sondern zu einer Abhandlung des Herrn Prof. Marx über die Elasticität und Dichtigkeit des Schwefelkohlenstoffdampfs im N. Jahrb. d. Ch. u. Ph. B. II. Heft 4.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Digitized by Google

Ueber die zwischen Platinchlorid und Alkohol Statt findenden wechselseitigen Zersetzungen, und die daraus entstehenden neuen Körper,

von

Dr. *W. Chp. Zeise*, *)
Professor der Chemie in Kopenhagen.

Einleitung.

Wenn man erwägt, wie grofs der zersetzende Einfluſs des Chlors auf den Alkohol ist, und anderseits, welche lose chemische Verbindung dieser Körper mit dem Platin eingeht: so wird man sich gewifs nicht wundern, dafs die Zusammensetzungen aus Chlor und Platin sich dem Chlor selbst in dieser Beziehung analog verhalten; aber man wird keineswegs im Stande seyn, den Vorgang, so wie den vollständigen Erfolg dieser Einwirkung vorher zu bestimmen. Denn es zeigen die Versuche, welche ich

*) Uebersetzung eines von dem Herrn Verfasser für das Jahrbuch gefälligst eingesandten Schriftchens in lateinischer Sprache: *De Chloride Platinae et Alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio*, qua festo academico, mense novembri A. 1830 celebrato, prolusit Dr. *Willielmus Christophorus Zeise*, Chemiae Professor in Universitate Regia Hauniensi. *Hauniae* 1830. Typis excudit Director *Ianus Hostrup Schultz*, Aulae et Universitatis Typographus (46 S. in 4. mit 1 Kupfertaf.) von *Ad. Duflos*, Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

Digitized by Google

im Nachfolgenden darlegen will, dafs hierbei nicht allein Aether, sondern aufserdem noch ein neuer, aus Platin, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehender, Körper erzeugt wird.

Da in der That die Versuche, welche früherhin über die Einwirkung der metallischen Chloride und des Alkohols auf einander angestellt wurden, diesen Gegenstand fast nur in Beziehung auf die dabei mögliche Erzeugung von Aether berücksichtigten: so könnte es wohl leicht geschehen, dafs wir in der Folge noch bei anderen Chloriden dasselbe Verhalten beobachteten.

Bereits vor fünf Jahren stellte ich einige Versuche an, welche die Grundlage dieser Untersuchung eröffneten und in den *Verhandlungen der königlichen Societät der Wissenschaften zu Copenhagen* für 1825 und 1826 aufgezeichnet sind. Diese Versuche handeln jedoch fast einzig nur von dem, mit so ausgezeichneten Eigenschaften begabten, schwarzen Pulver, welches bei der gegenseitigen Einwirkung von Platinchloridul und Alkohol entsteht. Als ich späterhin andere hierbei zusammentreffende Wirkungen weiter verfolgte, aber hauptsächlich, als ich statt des Chloriduls Chlorid anwandte, beobachtete ich mehrere Erscheinungen, welche eine genaue Erforschung verdienten, und wovon ich auch einige (z. B. dafs das, dem mit Alkohol behandelten Chlorid inwohnende, Chlor zum Theil so innig gebunden sey, dafs es mittelst salpetersauren Silbers nicht ausgeschieden werden könne; ingleichen dafs dieses Chlorid mit dem salzsauren Ammoniak und dem Kalium-

Digitized by Google

chlorid eigenthümliche Salze erzeuge, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten und sogar entzündlich sind) der genannten Societät mitzutheilen schon längst die Ehre hatte. Durch anderweitige Studien und verschiedene Geschäfte abgehalten, ist es mir erst in diesen letzteren Zeiten gelungen, diese Arbeit einigermafsen zu vollenden.

Haupterscheinungen, welche durch gegenseitige Einwirkung des Platinchlorids und des Alkohols auf einander erzeugt werden.

§. 1.

Platinchloridul erleidet, wenn es von allem Chloride frei ist und der Versuch bei mittlerer Temperatur angestellt wird, durch Einwirkung des Alkohols gar keine oder nur eine sehr geringe Veränderung. Wird es aber im Destillationsapparate mit Alkohol von 0,823 gekocht, so geht die ursprüngliche grünlichgraue Farbe des Pulvers nach und nach in schwarz über, die Flüssigkeit wird sehr sauer und riecht stark nach Aether, die Menge des letztern ist jedoch so gering, dafs weder aus dem Destillate, noch aus dem Rückstande durch Zusatz von Wasser irgend Spuren davon erhalten werden konnten. Die über dem schwarzen Pulver aufschwimmende Flüssigkeit erscheint fast ganz farblos.

War das angewandte Chloridul nicht rein, sondern enthielt es, in Folge einer unvollständigen Röstung, noch etwas Chlorid beigemischt, so finden einige andere Erscheinungen Statt. Kaum ist nämlich die Beimischung des Alkohols geschehen, so offenbart sich auch schon die Einwirkung durch einen leicht zu

Digitized by Google

erkennenden Geruch nach Aether, das Chlorid ist nach drei bis vier Tagen, ohne alle Hülfe von Wärme, in schwarzes Pulver verwandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit hat eine braune Farbe angenommen. Destillirt man die vom Pulver getrennte Flüssigkeit nahe bis zur Hälfte ab, so findet man, dafs sich eine grofse Menge schwarzes Pulver daraus abgelagert hat.

§. 2.

Man stelle nun mit dem auf gewöhnlichem Wege bereiteten Platinchlorid den Versuch in der Weise an, dafs man einen Theil desselben in ohngefähr zehn Theilen Alkohol von dem bereits bezeichneten specifischen Gewicht auflöst, und die filtrirte Lösung bei gelindem Feuer so lange abdestillirt, bis nur noch der sechste Theil davon übrig ist; man wird alsdann, wenn man die noch sehr gefärbte und noch viel Platin enthaltende Flüssigkeit mittelst salzsauren Ammoniaks prüft, zum häufigsten keine Spur von Chlorid mehr darin entdecken, obgleich sich auch hierbei bald mehr bald weniger von dem schwarzen Pulver abgelagert haben wird, und vom Aether nichts, aufser durch den Geruch, entdekt werden kann; doch darf nicht unerwähnt bleiben, dafs sich sowohl in der abdestillirten Flüssigkeit, als auch in der rückständigen Masse, eine grofse Menge Salzsäure vorfindet. Durch Zusatz des gehörigen Verhältnisses von Kaliumchlorid zu dieser Masse und Verdampfung der Mischung entsteht jenes entzündliche Salz, welches ich bereits erwähnte und im Nachfolgenden *entzündliches Kali-Platinsalz* (*sal kalico-platinicus in-*

Digitized by Google

flammabilis), nennen werde; es bildet sehr schöne, gelbe Krystalle. Man erhält ein ähnliches Salz, wenn man statt Kaliumchlorid salzsaures Ammoniak anwendet. Die für sich bis zur Trockene abgedampfte braune Flüssigkeit hinterläfst eine ebenso braungefärbte amorphe Masse als Rückstand, worin man jedoch meistentheils kleine, gelbe und schwarze Partikelchen unterscheidet. Bei vermehrtem Feuer braust und schwillt die Masse stark auf, unter Ausstofsen eines entzündlichen, mit Hydrochlorgas beladenen Dampfes, sie fängt Feuer, ehe noch das Gefäfs glüht, und verbrennt in einem Nu, mit Hinterlassung silberfarbigen, schwammigen Platins. Ich nenne diese Masse der Kürze wegen *rohes entzündliches Chlorid* (*chloridum inflammabile crudum*), die Flüssigkeit aber *rohen Liquor* (*liquorem crudum*).

§. 3.

Macerirt man ein, durch vorsichtige Abdampfung bereitetes, rohes entzündliches Chlorid mit Wasser, so löst sich zwar viel davon auf, aber es bleibt immer eine braune, schlammige Masse zurück. Dieser platinhaltige Absatz enthält, allen Auswaschens ohngeachtet, viel Chlor, und aufserdem allerdings noch Kohlenstoff und Wasserstoff. In einer gläsernen Schale erhitzt, haucht es Hydrochlorsäure aus und hinterläfst endlich, unter Anwendung eines starken Feuers, Platin als Rückstand. Nachdem ein grofser Theil dieser braunen Substanz in der Wärme durch Königswasser aufgelöst worden ist, widersteht der übrige Theil, welcher wohl zuweilen gleich einem flüssigen Harz auf der Flüssigkeit schwimmt, sehr

Digitized by Google

hartnäckig diesem Lösungsmittel. Untersucht man nach vollendeter Digestion diese Masse näher, so findet man, dafs sie brüchig und entzündlich ist; in einer gläsernen Schale erhitzt, schwillt sie ungemein auf, verbrennt dann schnell und liefert sehr schwammiges Platin als Rückstand. Diese Ueberreste von rohem Chlorid rühren ohne Zweifel zum Theile von reinem Chloride her, welches während des Abdampfens zersetzt worden ist, zum Theil mögen sie aber wohl auch vorher in dem rohen Liquidum, mittelst Salzsäure aufgelöst, enthalten gewesen seyn.

§. 4.

Die durch Maceration des rohen Liquors erhaltene gelblichbraune Flüssigkeit liefert, abermals zur Trockene verdunstet, eine gelbe oder bräunlichgelbe Masse, besonders wenn man durch Auswaschen mit kleinen Mengen Wassers die derselben beigemischte braune, sehr lösliche Substanz daraus entfernt. Durch Zusatz einer grofsen Menge Wassers liefert diese Masse eine gelbe Lösung, jedoch immer mit Hinterlassung von braunen Partikelchen. Eine wiederholte Austrocknung dieser Lösung im luftleeren Raume, mit Zuziehung von kaustischem Kali, liefert diejenige Substanz, welche ich im Nachfolgenden unter dem Namen *entzündliches Platinchlorid* beschreiben werde, so rein, als es nach diesem Verfahren geschehen kann.

Wird der rohe Liquor gleich Anfangs, ohne Beihülfe von Wärme, im luftleeren Raume verdampft, so gewinnt man eine gröfsere Menge reineren Chlorids; es geht aber auch in diesem Falle, während

Digitized by Google

des Verdampfens, Vieles in jene unlösliche braune Masse über.

§. 5.

Bevor ich jedoch zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung schreite, mufs ich noch einige Bemerkungen über die Einwirkung des Chlorids auf den Alkohol vorausschicken. Denn obschon in allen Versuchen, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, sich stets etwas von jenem schwarzen Absatz erzeugte, bevor noch alle Spuren des Chlorids verschwunden waren, so glaube ich doch nicht, dafs dessen Erzeugung zur Umwandelung des Chlorids erforderlich sey; wenigstens ist es gewifs, dafs nach Mafsgabe der Umstände eine verschiedene Menge desselben erzeugt wird, und zwar so, dafs sie bei Anwendung von Chlorid, welches von allem Chloridul frei ist, am unbedeutendsten ausfällt, um so gröfser aber, je mehr das angewandte Chlorid unrein ist.

Das nach der gewöhnlichen Weise, bis zur vollständigen Verjagung der Hydrochlorsäure, inspissirte Chlorid enthält viel Chloridul, wovon der gröfsere Theil durch Vermittelung des Chlorids, nicht blofs vom Wasser, sondern auch vom Weingeist aufgenommen wird. Bei Anwendung eines solchen Chlorids wird wohl schon der vierte und bisweilen auch der dritte Theil in schwarzes Pulver verwandelt, bevor noch die Zersetzung vollendet ist, dahingegen bei Anwendung eines Chlorids, dessen vollständige Austrocknung am Ende im luftleeren Raume, mit Beihülfe von kaustischem Kali, ausgeführt worden ist, zuweilen nicht einmal der hundertste

Digitized by Google

Theil in jenen Absatz umgewandelt wird. Um dahin zu gelangen, mufs man sich jedoch wohl vorsehen, kein zu grofses Verhältnifs Alkohol anzuwenden und bei der Destillation die richtige Concentration der Flüssigkeit nicht zu überschreiten. Das entzündliche Chlorid wird nämlich selbst vom Alkohol so zersetzt, dafs sich jenes Präcipitat daraus abscheidet. In Folge dieses Verhaltens erscheint es nun höchst wahrscheinlich, dafs die Entstehung von jenem Absatz entweder durch beigemischtes Chloridul, oder durch Zersetzung eines Theiles des entzündlichen Chlorids durch Alkoholüberschufs hervorgerufen werde.

§. 6.

Wiewohl in den meisten Fällen das oben angezeigte Verhältnifs von Alkohol zu dem beabsichtigten Zweck ausreichen dürfte, so tritt doch zuweilen der Fall ein, dafs eine gröfsere Menge desselben nöthig wird. Wenigstens widerstand das Chlorid in einigen Fällen der Einwirkung so hartnäckig, dafs wohl eine drei bis vier Mal wiederholte Auskochung mit neuen, der ersteren gleichen, Mengen Alkohols erfordert wurde. In diesem Falle beschleunigte zuweilen ein kleiner Antheil beigemischten Wassers die Umwandelung, doch verhielt sich dieses nicht constant so. Es ist mir zwar nicht gelungen, die Ursache dieses Widerstrebens vollständig zu enträthseln, doch mufs ich bemerken: dafs es weder der Salzsäure, noch der Salpetersäure, noch der abweichenden Menge des angewandten Wassers allein zugeschrieben werden könne.

Digitized by Google

§. 7.

Explodirender Platinniederschlag.

Der schwarze, durch Einwirkung des Alkohols auf das Platinchlorid erzeugte, Absatz besitzt, wenn er mit kaltem Wasser (welchem man nach Gefallen eine geringe Menge kaustischen Kali's zugesetzt hat) so lange ausgewaschen, bis die abfliefsende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält, dann im luftleeren Raum ausgetrocknet worden ist, folgende Eigenschaften: Es besitzt ein zum Theil pulveriges, zum Theil flockiges Ansehen, eine vollkommen schwarze Farbe und keinen Geruch. Durch Reibung erlangen einige Theile metallischen Glanz, wogegen andere ihr erdiges Aeufsere beibehalten; in einem passenden Gefäfse dem Feuer genähert, explodirt es bald mit etwas Funkensprühen und Knall, welcher jedoch stets weniger heftig ist, als der, welcher durch eine gleiche Menge Knallgoldes hervorgebracht wird, zuweilen aber doch wenig davon abweicht. Nach der Explosion erscheint der Rückstand aschfarbig und metallisch.

Bringt man ein Wenig von dieser Substanz zwischen mit Alkohol getränktes Papier, so erfolgt alsbald eine schwache Explosion, wobei zum öftersten der Alkohol entzündet wird. Ein darauf geleiteter Strom Wasserstoffgases fängt bald Feuer. Doch entzündet sie den Alkohol nicht mehr, erglühet nur in demselben, wenn sie bereits eine Verbrennung eingeleitet hatte. Auch scheint die explodirende Kraft im Laufe der Zeit zu verschwinden, aber die Eigenschaft den Alkohol zu entzünden verbleibt.

Digitized by Google

§. 8.

Auf Veranlassung der verschiedenen Arbeiten, welche *Edm. Davy*, *Döbereiner* und ich über die, allerdings auf verschiedenen Wegen erhaltenen, zur Entzündung des Alkohols geeigneten Platinpräparate bekannt gemacht haben, hat Herr Professor *Liebig**) ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ihn zu der Ueberzeugung geführt zu haben scheinen, dafs das in kaustischer Lauge gelöste Platinchloridul beim Kochen mit Alkohol ein schwarzes Pulver absetze, welches, wiewohl es nur aus metallischem Platin zu bestehen scheine, doch beim Zutritte der Luft ein Erglühen im Alkohol herbeiführe, sogar einige entzündliche Substanzen zu absorbiren und selbst im luftleeren Raume zurückzuhalten vermöge, wodurch es auch zuweilen explodirende Eigenschaften erlange. Nach Erwägung dieser Angaben wäre es wohl glaublich, dafs der in meinen Versuchen erzeugte Absatz nichts weiter als metallisches Platin sey, welches mit Alkohol oder einem andern Körper ähnlicher Art verunreinigt ist. Zuweilen verhielt sich wohl die Sache also; aber der Absatz, welchen ich nach der angegebenen Weise erhielt, hat sich meistentheils einer, nur mit metallischem Platin verunreinigten, wahren chemischen Verbindung von Platin, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff am ähnlichsten gezeigt. In der That sah ich auch mehrere Portionen dieser Substanz dann noch explodiren, wenn sie vor dem Austrocknen mit Wasser ausgekocht worden waren,

*) *Poggendorff's* Ann. B. XVII. S. 101.

Digitized by Google

und also den etwa anhangenden Alkohol oder Aether verloren hatten. Zuweilen habe ich auch beobachtet, dafs sich jener Absatz zum Theil in Salzsäure auflösen lasse. Noch mehr, als ich eine geringe Menge von diesem Körper, mit viel Kieselerde vermischt, in einer Glasröhre in der Weise glühte, dafs die hieraus entstehenden flüchtigen Producte gesammelt und untersucht werden konnten, so erhielt ich nicht geringe Mengen einer Luft, welche nur Kohlensäure und ein wenig Wasser enthielt, wenn auch die Mischung vorher, im kochenden Wasserbade, in der Röhre selbst sorgfältig ausgetrocknet worden war.

Hierzu kommt noch, dafs das entzündliche Platinchlorid bei der Digestion mit Kali oder Talkerde ein schwarzes Pulver absetzt, welches meistentheils zwar stärker explodirt, aber im Uebrigen jenem ersteren durch Alkohol erzeugten Absatze so nahe steht, dafs sie sich beide nur durch die gröfsere oder geringere Menge beigemischten metallischen Platins zu unterscheiden scheinen.

§. 9.

In der That scheint es mir auch nicht unangemessen, dafs eine aus Platinoxyd und Kohlenwasserstoff zusammengesetzte Verbindung sich einigermafsen dem Knallgolde, welches eine Verbindung von Goldoxyd und Wasserstoffazotür ist, ähnlich verhalte. Wie bekannt steht ja das Platinoxyd den sogenannten negativen Substanzen sehr nahe, und dem Kohlenwasserstoffe, welcher nach *Sérullas* *) mit Schwefel-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXX. S. 152.

Digitized by Google

säure verbunden eine Art des Weinöls darstellt, ist anderseits die chemisch-positive Wirksamkeit nicht fremd, abgesehen von allem Uebrigen, wodurch bereits andere Schriftsteller ihre Ansicht über die positive oder alkalinische Natur des Kohlenwasserstoffs zu begründen versucht haben.

Wenn sich die Sache also verhält, ist leicht begreiflich, auf welche Art auch durch Reaction des schwefelsauren Platinoxyds auf den Alkohol dieselbe Substanz entstehen könne. Denn so wie zwischen den Metallsalzen und den Metallchloriden ohne Zweifel eine, wiewohl noch nicht genügende dargelegte, Grundähnlichkeit Statt findet, so herrscht auch eine solche zwischen jenem Weinöl und dem Chloräther. Es ist daher kein Wunder, wenn der von *Edm. Davy* *) entdeckte platinhaltige Körper dieselben Eigenschaften darbietet, wie jener eben beschriebene Niederschlag; dieser mufs unfehlbar der Erzeugung oder Zersetzung des Chloräthers, jener der des Weinöls zugeschrieben werden.

§. 10.

Was übrigens die Eigenschaft dieser Präparate, Alkohol und Wasserstoff zu entzünden, anlangt, so zweifele ich nicht, dafs hierbei dieselbe Kraft wie bei dem reinen Platin thätig sey, so dafs, wenn wir jene Eigenschaft allein in Betracht ziehen, aller Unterschied zwischen dem von *Liebig* erhaltenen Platina-Pulver und dem nach meinem Verfahren bereiteten Niederschlage vielleicht darin besteht, dafs

*) Journal für Chemie und Physik B. XXXI. S. 340.

Digitized by Google

dieser, wenn er richtig bereitet ist, vom Weingeist nicht blofs zum Erglühen gebracht wird, sondern dafs er denselben auch entzündet.

Wenn das Präparat diese Eigenschaft besitzen soll, mufs es allerdings ganz von Chlor befreit seyn. Doch bleiben stets Spuren davon zurück, wenn die zu seiner Darstellung verwandte Menge Alkohols zu gering, oder die Digestion nicht lange genug fortgesetzt, oder die Auswaschung endlich nachlässig betrieben worden ist. Diesem Umstand ist es auch meines Erachtens zuzuschreiben, dafs *Liebig* aus dem, mittelst blofsen Alkohols bereiteten, Absatze Spuren von Chlor erhielt, als er ihn in einer erhitzten Glasröhre der Einwirkung des Wasserstoffgases unterwarf. Ueberdem gestattet ja der in Rede stehende Niederschlag, wenn er gehörig bereitet ist, wegen seiner explodirenden Eigenschaft nicht einmal die Anstellung eines Versuchs, es sey denn, dafs man ihn abgebrannt anwendet.

§. 11.

Abgeschreckt durch ihre Unbeständigkeit habe ich mich einer genauen Analyse dieser Substanz enthalten, welche, wie ich bereits erwähnte, stets regulinisches Metall, und zwar in abweichenden Mengen, enthält und sogar durch Auswaschen eine Veränderung zu erleiden scheint, indem dabei wenigstens stets Luftblasen aus derselben entweichen, auch wenn sie vorher mit Wasser ausgekocht worden war. Zuweilen beobachtete ich, dafs schon nach Verlauf einiger Zeit die explodirende Kraft verloren gehe, jedoch mit Beibehaltung der Eigenschaft, den Alkohol zu ent-

Digitized by Google

zünden. Manchmal besafs sie auch im frisch bereiteten Zustand ein so geringes explodirendes Vermögen, dafs sie nicht sowohl explodirend, sondern nur verplatzend genannt werden konnte, und doch zeigte sich ein solches Pulver nicht selten zur Entzündung des Alkohols geeigneter. *)

---

*) Zur Weingeistentzündung am geeignetsten habe ich das Präparat sehr oft in folgender Weise erhalten: Ein Theil durch mäfsige Erhitzung bereiteten und also von Chlorid nicht gänzlich befreiten Chloriduls wird mit ungefähr acht Theilen Alkohols von 0,819 gut zusammengerieben, die Mischung in eine Retorte gethan, noch vier Theile desselben Alkohols zugefügt und, nach vorgelegter geräumigen Vorlage, so lange gelinde destillirt, bis die anfänglich braune Flüssigkeit, welche während dessen erst grün wird, stark schäumt und, in Folge des niederfallenden schweren Pulvers, zuweilen heftig aufstöfst, eine gelbe Farbe erlangt hat, zu welchem Zeitpuncte gewöhnlich nur der dritte Theil der angewandten Flüssigkeit in der Vorlage übergegangen war. Nach Entfernung der aufschwimmenden Flüssigkeit wird das Pulver mit gröfster Sorgfalt ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Was die Anwendung dieses Körpers anlangt, so mufs man dafür Sorge tragen, dafs er trocken sey und nicht etwa unter Alkohol vom Zutritte der Luft ausgeschlossen werde.

In Folge der oben erwähnten Hindernisse, welche der explodirenden Wirksamkeit des Präparats entgegenstehen, oder die bereits hervorgerufene wieder zerstören, unterliegt die Angabe eines Verfahrens, wodurch stets ein, diese Eigenschaft in ausgezeichnetem Grade besitzendes, Pulver erhalten werden könnte, bei Weitem gröfseren Schwierigkeiten. Doch wird die Arbeit selten fehlschlagen, wenn man jenes Präparat aus dem entzündlichen Chlorid oder dem entzündlichen kalihaltigen Platinsalze, mittelst Zusatz von überschüssigem kaustischen Kali, darzustellen sucht.

Digitized by Google

§. 12.

Ich habe bereits (§. 4) der Bereitungsweise dieser Substanz, deren Kenntnifs ich zur richtigen Beleuchtung der Umwandelung des Chlorids nothwendig erachtete, Erwähnung gethan. Wünscht man indefs, diesen Körper von allen fremdartigen Stoffen so rein zu erhalten, wie es der Zweck einer genauern Untersuchung erfordert, so mufs ein anderer Weg eingeschlagen werden. Man wird zu diesem Behuf am gerathensten so verfahren, dafs man ihn aus dem reinen entzündlichen Platinsalmiak (d. h. der Verbindung aus entzündlichem Platinchlorid und Salmiak, wovon weiter unten) darstellt, was auf folgende Weise geschieht: Man tröpfelt in die gesättigte wässerige Lösung dieses Salzes so viel von einer ebenso concentrirten Auflösung des Platinchlorids, als hinreicht, um den Salmiak zu fällen, und läfst nun die vom Niederschlage, mittelst des Filters, schnell getrennte Flüssigkeit im luftleeren Raum, anfänglich mit Zuziehung von Schwefelsäure allein, dann noch von kaustischem Kali langsam verdampfen. Es wird endlich eine Masse übrig bleiben, welche zum Theil amorph, eingetrocknetem Gummi ähnlich, erscheint, zum Theil aber auch kleine zusammengehäufte Knöpfchen darstellt, im Ganzen aber die gesuchte Substanz ist. — Ich ziehe bei dieser Operation den Gebrauch des entzündlichen Platinsalmiaks, dem des entzündlichen Platinkalis vor, weil das gewöhnliche Platinkali vom Wasser in reichlicherer Menge als der gewöhnliche Platinsalmiak aufgelöst wird.

Digitized by Google

Es enthält also bereitet allerdings stets etwas von dem gewöhnlichen Platinsalmiak (d. h. der Verbindung aus Salmiak und Platinchlorid), welcher nicht ganz unlöslich ist, auch wird man nicht leicht einen Ueberschufs des beizumischenden Platinchlorids oder des zu zersetzenden entzündlichen Platinsalmiaks vermeiden. Doch werden diese Uebelstände kaum beachtungswerth seyn, wenn man die Lösungen hinlänglich concentrirt anwendet und mit dem Zutröpfeln so genau wie möglich verfährt. Uebrigens kann man auch sowohl das Chlorid, als das entzündliche Platinsalz, wenn eins von beiden im Ueberschusse vorhanden ist, erforderlichen Falles durch kleine Quantitäten Wasser auswaschen, und endlich durch Maceriren der Masse mit einer neuen Menge Wassers das entzündliche Chlorid, mit Hinterlassung des gemeinen Platinsalmiaks ausziehen. Hierbei ist zu bemerken, dafs dergestalt erhaltenes entzündliches Chlorid der Zersetzung während des Verdampfens weniger unterworfen ist, als dasjenige, welches unmittelbar aus dem rohen Liquor bereitet worden, so dafs es sich unversehrt von Neuem im luftleeren Raum austrocknen läfst. Dieser Unterschied rührt ohne Zweifel daher, dafs das entzündliche Chlorid nicht anders als dadurch, dafs man es mit einem andern Chloride verbindet, von den in dem rohen Liquor enthaltenen zersetzenden Körpern vollständig befreit werden kann.

§. 13.

Das reine entzündliche Chlorid ist von überaus blafsgelber Farbe, welche jedoch, besonders beim

Digitized by Google

Zutritte des Lichtes, zuerst in braun, dann in schwarz übergeht. Es wird von der Luft nicht feucht, da es vom Wasser ziemlich schwer aufgenommen wird. Vom Alkohol scheint es noch schwieriger aufgelöst zu werden, wenn nicht etwa zugleich eine Säure gegenwärtig ist, wie dieses in dem rohen Liquidum der Fall ist, worin es sich in viel reichlicherer Menge aufgelöst befindet, als es durch bloſsen Alkohol hätte geschehen können. Die mit diesen Flüssigkeiten bereiteten Lösungen behalten ihre gelbe Farbe bei. Der trockenen Destillation unterworfen, stöſst es unter schwachem Aufbrausen viel, aus Salzsäure und Kohlenwasserstoff bestehendes, Gas aus; die rückständige schwarze Masse geht beim nachherigen Erhitzen an der Luft, unter Verbrennung des beigemischten Kohlenstoffs, in metallisches Platin über. Setzt man die unveränderte Masse einem lebhaften Feuer aus, so findet sehr leicht Entzündung Statt.

Die wässerige Lösung trübt sich schnell beim Erwärmen, wenigstens wenn dieſs bis nahe zum Siedepuncte geschieht, und setzt regulinisches Platin ab, so daſs nach kurzem Kochen nur noch wenig Metall gelöst bleibt. Wird diese Zersetzung im pneumatischen Apparat ausgeführt, so bemerkt man Entwickelung einer groſsen Menge brennbarer Luft, welche, wenn ich mich nicht täusche, Kohlenwasserstoff ist. (Ich habe sie nur oberflächlich untersucht.) Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit enthält weder Aether, noch Alkohol, riecht aber stark nach Salzsäure.

Die freiwillige Zersetzung erfolgt auch, wenn die Flüssigkeit sich selbst, oder einer mittleren Wärme

Digitized by Google

überlassen wird, so dafs sich nach einigen Tagen eine schlammige, braune Substanz daraus abgelagert, und sie fast alle Farbe verloren haben wird. Durch Mitwirkung des Lichtes scheint diese Umwandelung beschleunigt zu werden. Enthält die Lösung Salzsäure im Ueberschufs, so findet sogar im Kochen keine Zersetzung Statt; wie dieses mit der Bildung des entzündlichen Chlorids übereinstimmt, ist leicht einzusehen.

§. 14.

Schüttet man Magnesia zu der Lösung des entzündlichen Chlorids und überläfst die Mischung, unter zuweiligem Schütteln, einer langsamen Einwirkung, so erscheint der Niederschlag anfangs schlammig graubraun, geht aber dann in schwarz über und wird pulverig. Wird dieser platinhaltige Niederschlag, nachdem er mittelst verdünnter Salpetersäure von der beigemischten Talkerde befreiet, dann sorgfältig ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet worden ist, im Feuer geprüft, so explodirt er äufserst heftig.

Die Lösung des entzündlichen Chlorides läfst, mit kaustischem Kali vermischt, eine graubraune, gleichfalls schlammige Masse fallen; ein grofser Theil des Metalls bleibt aber noch aufgelöst und kann nur mit Zuziehung von Wärme gefällt werden.

Wird die mit überschüssigem kaustischen Kali versetzte Flüssigkeit erwärmt, so entsteht ein reichlicher, schwarzer, pulveriger Niederschlag, mit einigen metallischen Schuppen untermischt. Es ist leicht zu bemerken, wie auch während dieser Zersetzung

Digitized by Google

sich Luft aus der Flüssigkeit entwickelt, jedoch in geringerem Maſse, als wenn die Zersetzung allein unter Mitwirkung von Wärme vollbracht wird. Dieses sorgfältig ausgewaschene und getrocknete schwarze Pulver erscheint zum gröfsten Theil erdig, verpufft stark im Feuer und entzündet den Alkohol. (Vgl. §. 8 u. 11.)

Bedient man sich bei dieser letztern Operation des pneumatischen Destillirapparates, so bemerkt man, daſs die in den Recipienten übergegangene Flüssigkeit einen einigermaſsen talgähnlichen Geruch verbreitet, welchen ich noch in einigen andern, mit dem entzündlichen Platinchlorid angestellten, Versuchen beobachtet habe. Es ist wohl wahrscheinlich, daſs dieser Geruch denselben Ursprung habe, als jener, welchen *Liebig* an einer kaustischen Lauge bemerkte, neben welcher einige Zeit hindurch ein nur leicht verschlossenes Gefäſs, worin sich etwas mit Alkohol befeuchtetes Platin befand, gestanden hatte. *) Als ich bei dieser Zersetzung des entzündlichen Chlorids die Destillation bis zur Trockene fortsetzte, fand ich, bei Anwendung verschiedener Reagentien, durchaus nichts Bemerkenswerthes weder in dem Destillate, noch in der rückständigen Masse.

§. 15.

Tröpfelt man in die Lösung des entzündlichen Chlorids salpetersaures Silberoxyd, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher zwar weifs wie Silberchlorid, aber mit einem Stich in Gelb erscheint, und

*) *Poggendorff's* Ann. B. XVII. S. 106.

Digitized by Google

ein mehr pulveriges als flockiges Ansehen darbietet. War die Fällung genau ausgeführt, so klärt sich die Flüssigkeit leicht ab; hatte man aber zu viel oder zu wenig vom salpetersauren Silber zugesetzt, so geht sie trübe durch das Filter. Die Flüssigkeit besitzt nach dieser Fällung fast dieselbe Farbe wie zuvor; sich selbst überlassen, trübt sie sich nach einigen Minuten freiwillig von Neuem und setzt nach kurzer Zeit eine grofse Menge schwarzes Pulver ab. Hierdurch geschieht es, dafs, wenn man den durch salpetersaures Silber erzeugten Niederschlag nicht schnell trennt, sich demselben viel von dem platinhaltigen Absatze beimischt, welcher aber doch zurückbleibt, wenn man den Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit macerirt. Es scheint wohl, dafs gleich Anfangs, zugleich mit dem Silberchlorid, eine geringe Menge eines platinhaltigen Körpers gefällt werde, welcher den Niederschlag färbt und das pulverige Ansehen desselben verursacht.

Wird nach schnell vollbrachter Fällung und Filtration die hierdurch erhaltene klare Flüssigkeit erwärmt, so treten fast dieselben Erscheinungen ein, welche ich weiter oben von der unveränderten Flüssigkeit aus einander gesetzt habe, nur dafs hier die Zersetzung viel schneller vor sich geht. Nachdem in dieser Weise fast alles Platin ausgeschieden worden ist, bewirkt ein abermaliger Zusatz von salpetersaurem Silber eine neue Fällung von Silberchlorid. Hieraus geht hervor, dafs (wie ich bereits in der Einleitung erwähnt habe) *in dieser Verbindung ein Theil des Chlors in demselben Zustande, wie in dem metallischen Chlorid, enthalten sey, ein anderer aber sich darin so gebunden befinde, wie in*

Digitized by Google

jenen Verbindungen, welche wir gewöhnlich als Chlor- und Hydrochloräther bezeichnen, indem diese ebenfalls ihren Chlorgehalt nur nach einer eingeleiteten Zersetzung offenbaren. Und es wird also sehr wahrscheinlich erscheinen, *dafs das entzündliche Chlorid aus Platinchlorid und Kohlenwasserstoffchlorid zusammengesetzt sey.*

Aus dem Nachfolgenden wird man ersehen, wie diese Theorie mit der Analyse des entzündlichen Platinkalis übereinstimmt, wenn man nur aufser dem Platin-Chlorid und Chloridul noch eine dritte Verbindung des Platins mit dem Chlor annimmt.

§. 16.

Ich habe viele Versuche, Behufs der Trennung des oben erwähnten Kohlenwasserstoff-Chlorids im unveränderten Zustande vom Platinchlorid, angestellt. Es wird hinreichen, hier den, in dieser Absicht mit Schwefelwasserstoff unternommenen, Versuch anzuführen, um zu zeigen, dafs diese Trennung, als der Beschaffenheit dieser Körper entgegen, nicht wohl bewerkstelligt werden könne.

Als ich Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung des entzündlichen Chlorids leitete, *) so zeigte sich bald eine Erscheinung, welche auf die Zersetzung der ausgeschiedenen Substanz deutete. Es entstand nämlich, gleichzeitig mit dem Eintritte des Gases in die

*) Bemerken mufs ich hier, dafs ich in den nachfolgenden, mit dem entzündlichen Chlorid unternommenen, Versuchen dasselbe nicht immer vollkommen gereinigt angewandt habe; doch zweifele ich nicht, dafs sich das reine Präparat ganz in derselben Weise verhalten haben würde.

Digitized by Google

Lösung, ein reichlicher Niederschlag von gelber Farbe, wobei ich Gasentwickelung aus der Flüssigkeit selbst bemerkte. Nach vollendeter Fällung erschien die aufschwimmende Flüssigkeit vollkommen farblos. Der gelbe Niederschlag änderte schon in der Flüssigkeit selbst seine Farbe, und war nach der Scheidung durch das Filter und nachheriger Auswaschung schwarz geworden. Als ich diesen Körper, nach vorangegangener schneller Austrocknung im luftleeren Raume, dem Feuer näherte, verprasselte es ebenfalls unter Funkensprühen, was, wie ich nicht zweifele, einer aus der Zersetzung des Kohlenwasserstoffchlorids hervorgegangenen Substanz zugeschrieben werden mufs. Wird es in einer, einer Retorte ähnlichen, Röhre erhitzt, so bemerkt man, wie der Verbrennung ein Entweichen von Schwefel und schwefeliger Säure vorangeht.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit habe ich durch Destillation geprüft, aber ich habe auf diese Weise nichts weiter, als Salzsäure, welche ein wenig Platin mit sich führt, darin finden können.

§. 17.

Noch habe ich das wasserstoffschwefelige Schwefelkalium angewandt, und zwar in der Absicht, das Kohlenwasserstoffchlorid in Kaliumchlorid überzuführen. Da ich aber bald inne wurde, dafs das entzündliche Chlorid nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure von dem Schwefelsalze schnell genug präcipitirt werde, so erwartete ich davon keinen Erfolg und gab diese Untersuchungsmethode bald auf. Anführen will ich indefs, dafs der Niederschlag braun war, ebenfalls schnell schwarz wurde und auch im

Digitized by Google

Feuer verprasselte. In der davon getrennten Flüssigkeit schien, aufser Kaliumchlorid und freier Salzsäure, noch etwas essigsaures Kali enthalten zu seyn.

§. 18.

Endlich habe ich auch die zur Fällung des Platins auf nassem Wege geeigneten Metalle versucht, und zwar in der Hoffnung, dafs das hieraus entstehende Chlorid des angewandten Metalls neue Aufklärung darbieten würde, mit deren Hülfe es vielleicht möglich seyn dürfte, die Beschaffenheit der muthmafslichen Verbindung näher zu erforschen. Allein als ich unter anderen Kupfer mit der Lösung des entzündlichen Chlorids übergofs, so entging es mir nicht, dafs, zugleich mit der Fällung einer schwarzen Substanz, auch ein langsames Aufbrausen in der Flüssigkeit Statt fand, so dafs ich nicht wohl umhin konnte, auch hier eine Zersetzung des isolirten Körpers zu argwöhnen. Als ich nachher diesen schwarzen Niederschlag im Feuer untersuchte, fand ich ihn ebenfalls explodirend; die Flüssigkeit enthielt fast weiter nichts, als Kupferchlorid.

Bei Anwendung von Quecksilber statt des Kupfers zeigten sich dieselben Erscheinungen, derselbe Erfolg, nur dafs aufserdem noch ein Theil des Quecksilbers in Amalgam überging. Nicht allein bei dieser Fällung, sondern auch in einigen andern Experimenten, welche ich Behufs der Isolirung des Kohlenwasserstoffchlorids unternahm, habe ich einen Geruch nach Aether beobachtet, aber nicht beständig und auch nicht in solcher Menge, dafs er eine weitere Nachforschung gestattet hätte.

Wiewohl also aus diesen Versuchen nicht gerade

Digitized by Google

zu folgern, dafs Platin das einzige, zur Hervorbringung jener neuen Verbindung geeignete, Metall sey, so scheinen sie doch zu erweisen, dafs dieses Metall hier auf eine ganz besondere Weise wirke.

Entzündliches Kali-Platinsalz.

§. 19.

Es ist bekannt, dafs sowohl das Kaliumchlorid als auch das hydrochlorsaure Ammoniak mit dem Platinchoridul im Wasser lösliche Verbindungen erzeugen. Aber diese Verbindungen, welche vor wenigen Jahren von *G. Magnus* *) mit grofser Sorgfalt untersucht worden sind, liefern rothe Krystalle, welche in Alkohol entweder ganz unlöslich oder doch sehr schwierig löslich sind. Es mufste daher die Erzeugung der gelben, im Alkohol in reichlicher Menge löslichen Krystalle in den weiter oben angeführten Versuchen Veranlassung zu einer weitern Untersuchung geben, wobei ich bald fand, dafs sich das entzündliche Platinchlorid unverändert mit dem Kaliumchloride verbinde. **)

*) *Poggendorff's* Ann. B. XIV. S. 239.

**) Aus dem *neunten* Jahresberichte von *Berzelius* S. 162 ersehe ich, dafs dieser berühmte Chemiker bei seinen Versuchen über die Analyse der Platinerze dieses Salz schon auf anderm Wege erhalten und *Magnus* dasselbe einer vorläufigen Untersuchung unterworfen habe. Um Alles, was über unsern Gegenstand bis jetzt bekannt gemacht worden ist, vor Augen zu haben, glaube ich, dafs es nicht unpassend seyn dürfte, die angeführte Stelle hier wörtlich zu wiederholen; sie lautet also: „Bei den vielen Untersuchungen, die ich über die Platinerze anstellte, um darin auf mehrfache Weise die Gegenwart fremder Körper zu entdecken, destillirte ich auch einmal den Alkohol von Auflösungen des Doppelsalzes von Chlornatrium und Platinchlorid ab. Dabei fand ich in dem

Digitized by Google

§. 20.

Das entzündliche Kali-Platinsalz liefert unter günstigen Umständen sehr schöne und so grofse Krystalle, *) dafs ich deren öfters von mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten habe. Sie sind gelb und fast vollkommen durchsichtig. Mit der Zeit und besonders beim Zusammenwirken von Luft und Licht bedecken sie sich nach und nach mit einer schwarzen undurchsichtigen Rinde. Auch verlieren sie in sehr trockener Luft ein wenig Wasser. Im luftleeren Raume mit Schwefelsäure eingeschlossen, werden sie schnell undurchsichtig, verlieren aber nur dann alles Krystallisationswasser, wenn

---

Rückstand in der Retorte ein eigenes Platinsalz, das ich Anfangs für ein Palladiumsalz hielt. Wird dieser Rückstand, nachdem der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt ist, bei gelinder Wärme abgedampft und in die sehr saure Flüssigkeit Chlorkalium gelegt, so schlägt sich darauf, während es sich auflöst, ein glänzend gelbes Salz in Krystallen nieder. Nachdem man es herausgenommen, aufgelöst und noch einmal krystallisirt hat, bekommt man es in ziemlich regelmäfsigen gelben Krystallen. Dasselbe ist, nach einer vorläufigen Untersuchung von *Magnus*, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Platinchlorid mit einer eigenen ätherartigen Substanz. Erhitzt man dieses Salz in offener Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit einer rufsenden Flamme. Seine Auflösung in Wasser wird langsam vom Cyanquecksilber gefällt; der Niederschlag ist weifs, sehr voluminos und schwärzt sich am Lichte. Bei seiner Entstehung fährt es oft mehrere Wochen fort, sich zu vermehren, so dafs zuletzt die ganze Masse gelatinirt."

*) Mein sehr werther College, Hr. Prof. *Forchhammer*, welcher auf mein Gesuch die Form einiger derselben untersuchte, fand sie hemiprismatisch, die Winkel des Prisma's selbst 103° 58′, die, welche durch die Flächen des Prisma's und durch die Endfläche gebildet werden, aber 112° 5′; bei ersterer Abmessung betrug die gröfste Abweichung 10′.

Digitized by Google

sie vorher zu Pulver gerieben worden sind. Einer dem Siedepuncte des Wassers nahe kommenden Wärme ausgesetzt, verlieren sie in der atmosphärischen Luft schnell dieses Wasser, ebenso als wenn sie sich lang im luftleeren Raume befunden hätten. Auf die Zunge gebracht, erregt dieses Salz einen metallischen, zusammenziehenden, lang anhaltenden Geschmack. Es röthet Lackmuspapier. Es liefert gleichfalls gelbe Lösungen. Zur Auflösung erfordert es bei mittlerer Temperatur ungefähr die funfzehnfache Menge Wassers, vom Alkohol ein wenig mehr.

§. 21.

Setzt man dieses Salz in einem offnen Gefäfse der Wirkung des Feuers aus, so bemerkt man, dafs seine Farbe bald in schwarz übergeht, und zwar, wenn ich nicht irre, bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur; vermehrt man hierauf die Hitze noch mehr, so wird Hydrochlorgas entwickelt, welchem (wie beim blofsen entzündlichen Chloride) brennbare Luft beigemischt ist; nach vollendeter Verbrennung ist endlich alles in eine aschfarbige Masse verwandelt. Uebrigens wird hier bei Anwendung eines, von seinem Krystallisationswasser vollkommen befreieten, Salzes durchaus kein Aufbrausen bemerkt (vgl. §. 13). Aus dem aschfarbigen Rückstande zieht Wasser nicht allein Chlorkalium aus, sondern auch, selbst bei vorher angewandtem stärksten Feuer, ein wenig kalihaltiges Platinsalz, so dafs man, aus der mittelst Wärme bewirkten Zersetzung des Salzes, durchaus keinen Vortheil für die Analyse desselben zu erzielen vermag. Als ich mit Anwendung des pneumatischen Destillirap-

Digitized by Google

parates das Salz in der Weise behandelte, dafs ich nicht eher starkes Feuer anwandte, als bis ich durch die Wärme des kochenden Wassers kein Wasser mehr daraus ausscheiden konnte, habe ich nachher weiter keine Spur von Feuchtigkeit bemerkt. Es ist aber sehr schwierig, das in eine Retorte eingeschlossene Salz so weit auszutrocknen. Vielmehr begegnete es mir mehrere Male, dafs, als ich diesen Versuch mit verschiedenen Mengen des Salzes, welche ich für vollkommen ausgetrocknet hielt, anstellte, in dem Augenblick, als bei verstärktem Feuer die chemische Zersetzung der Masse begann, eine so grofse Menge Feuchtigkeit erschien, dafs ich nicht zweifelte, es enthalte das Salz eine gewisse Menge Wasser, welche nur bei beginnender Zersetzung ausgetrieben werden konnte. In der That, wenn man nicht also verfährt, dafs man das Salz, auch dann, wenn es durch eine vorläufige Operation bereits gut ausgetrocknet worden ist, schnell in die Retorte bringt, eine Zeit lang der Temperatur des kochenden Wassers aussetzt und die erscheinende Feuchtigkeit zuweilen entfernt: so wird bei Anwendung einer stärkeren Hitze, wo sich die Masse schwärzt, von Neuem Feuchtigkeit sichtbar werden; welcher Umstand mir wohl eine eigenthümliche Anziehung des trockenen Salzes zu dem ausgeschiedenen Wasser zu beweisen scheint.

Uebrigens dürfte es vielleicht nicht überflüssig seyn, hier noch beizufügen, dafs die Masse während der Röstung, beim Ausschlusse der Luft, keine Feuererscheinung darbietet, und dafs die Gaserzeugung (Hydrochlor- und Kohlenwasserstoffgas) bei ihrer Zerse-

Digitized by Google

tzung stets schon aufgehört hat, bevor sie noch die Rothglühhitze erreicht.

§. 22.

Das in Wasser gelöste entzündliche kalihaltige Platinsalz erleidet fast dieselbe Umwandelung, wie das blofse entzündliche Chlorid (§. 13), nur dafs es in mittlerer Temperatur allerdings weniger schnell zersetzt wird; ein Umstand, welchen wir darauf beziehen müssen, dafs dieses Salz, ungeachtet es im trockenen Zustand eine Temperatur von 100° zu erleiden vermag, und dabei nur Wasser verliert, aufgelöst schon bei einer Temperatur von ungefähr 99° in Ansehung seiner Elemente eine Zersetzung erleidet. Doch bleibt auch hier immer etwas Platin aufgelöst zurück.

Eine hauptsächliche Beachtung verdient noch hier die Wirkung der beigemischten Salzsäure. Eine gewisse Quantität dieser Säure zu der Lösung des entzündlichen Salzes zugesetzt, bewirkt in der That, dafs sich auch bei einer einen Tag lang fortgesetzten Kochung nicht die geringste Anzeige einer Zersetzung darbietet. Daher ereignet es sich auch, dafs die Krystalle dieses Salzes, wenn sie mit Salzsäure verunreinigt sind, Farbe und Glanz lange beibehalten (vgl. §. 20).

Schwefel- und Salpetersäure zu dieser Lösung gesetzt, bringen fast dieselbe Wirkung hervor, wobei jedoch zu bemerken ist, dafs bei Anwendung von Salpetersäure nichts von dem gemeinen kalihaltigen Platinsalz erzeugt wird.

Reichlicher Zusatz von Kaliumchlorid scheint die Zersetzung einige Zeit zu verzögern.

Digitized by Google

§. 23.

Beim Zusatze von kaustischem Kali zu der Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes zeigt sich anfänglich keine Veränderung; nach Verlauf von ungefähr 20 Minuten bemerkt man Ausscheidung einer schlammigen braunen Substanz, und die Flüssigkeit erscheint nun schon fast farblos. Wird sogleich nach geschehener Mischung die Flüssigkeit erwärmt, so bemerkt man ganz dieselben Erscheinungen, welche ich schon beim entzündlichen Chlorid erwähnt habe (§. 14), so dafs auch auf diesem Wege jener explodirende Absatz bereitet werden kann.

§. 24.

Ammoniakflüssigkeit übt hier eine eigenthümliche Wirkung aus. Sobald davon nämlich etwas in die Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes gegossen wird, so entsteht alsbald ein weifser voluminoser Niederschlag. Ich habe diesen Niederschlag noch nicht untersucht, theils wegen Mangel an Zeit, theils wegen der zu geringen Menge, welche mir davon zu Gebote stand, doch habe ich gefunden, dafs er nicht ganz im Wasser unlöslich ist, auch vom warmen eine viel geringere Menge als vom kalten zur Lösung erfordert; dafs es ferner im Feuer leicht zersetzt wird und, nach hinlänglichem Erhitzen in offenen Gefäfsen, viel Platin als Rückstand hinterläfst. Ich weifs nicht, inwiefern dieser Körper jener weifsen Substanz verwandt ist, welche, nach *Fischer's* Zeugnifs, *) aus der Lösung

*) *Berzelius's* Jahresbericht 1830, entlehnt aus *Kastner's* Archiv B. XIV. S. 150, welches Buch ich nicht zur Hand habe.

Digitized by Google

des gemeinen Platinsalmiaks in erhitzter Ammoniakflüssigkeit, nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Alkalien und Salze gefällt wird.

§. 25.

Untersucht man die Beschaffenheit dieses Salzes mittelst salpetersauren Silbers in derselben Weise, wie ich es §. 15. aus einander gesetzt habe, so beobachtet man dieselbe Erscheinung und denselben bemerkenswerthen Erfolg.

§. 26.

Wasserstoffgas wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur sowohl auf nassem, als auf trockenem Weg auf dieses Salz ein. Läfst man nämlich einen Strom von diesem Gase durch die Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes streichen, so findet bald Ausscheidung metallischen Platins Statt, wovon der gröfste Theil ausgeschieden wird, wenn man die Operation eine Zeit lang fortsetzt; doch bleibt auch in diesem Fall immer etwas zurück. Wenn man, um auf trockenem Wege zu verfahren, das Gas über vorher zerriebenes, in kochendem Wasserbad ausgetrocknetes und nach gewöhnlicher Art in eine horizontale Glasröhre eingeschlossenes Salz leitet, so bemerkt man insgemein geringe Spuren von Feuchtigkeit, und zwar in dem Augenblicke, wo das Wasserstoffgas, das Salz berührend, Wärme erregt und dessen Farbe in schwarz umändert (vgl. §. 21). — Die vollständige Zersetzung des Salzes erfolgt jedoch erst mit Beihülfe der Wärme.

§. 27.

Chlor wirkt auf trockenem Wege, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht auf unser Salz ein. Unterwirft

Digitized by Google

man es jedoch in einer Glasröhre, welche mit Recipienten und zur Gasleitung geeigneten Röhren in Verbindung steht, der Einwirkung des Chlors unter Mithülfe der Wärme, so findet eine bemerkenswerthe Erscheinung Statt. Es wird nämlich nicht allein Salzsäure erzeugt, sondern man erhält auch in der Vorlage zuerst etwas Feuchtigkeit und darauf farblose Krystalle, welche flüchtig sind und einen aromatischen Geruch verbreiten, so dafs man, mit Berücksichtigung der übrigen vorkommenden Umstände, nicht leicht zweifeln wird, dafs dieser krystallinische Körper Chlorkohlenstoff sey. Denn es ist bekannt, dafs dem Chlorkohlenstoffe jene Eigenschaften zukommen, so wie es nicht minder gewifs ist, dafs diese Verbindung der Einwirkung des Chlors auf den Chloräther, das heifst, der Verbindung aus Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff, ihre Entstehung verdanke. Leitet man Chlorgas in die Lösung des entzündlichen Salzes, so nimmt man Entwickelung eines Geruches nach Aether wahr.

Iod und Brom bringen in der wässerigen Lösung des Salzes dieselbe Wirkung hervor.

§. 28.

Ich will nun von der Darstellung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes ausführlicher handeln. Durch viele darauf bezügliche Arbeiten belehrt, schreibe ich hierzu folgende Verfahrungsweise als sicher vor:

Zu dem gehörig bereiteten rohen Liquidum *) (wel-

*) In Bezug auf die Bereitung dieser Flüssigkeit (§. 2) dürfte es nicht unangemessen seyn, zu erinnern, dafs man sehr vorsichtig verfahren müsse, sobald sich eine

Digitized by Google

ches so beschaffen ist, dafs eine concentrirte Lösung von Kaliumchlorid weiter keine Fällung mehr darin hervorbringt) das man vorher mit ungefähr der vierfachen Menge Wassers verdünnt und von dem Absatz abgegossen hat, mische man zerriebenes Chlorkalium in solchem Verhältnisse hinzu, dafs auf vier Theile in Arbeit genommenen trockenen Chlorides ein Theil Kaliumchlorid komme. Sobald dieses in der Flüssigkeit aufgelöst seyn wird, (wobei man auch nöthigen Falls eine gröfsere Menge Wasser zusetzen kann) engt man die Lösung bei gelindem Feuer bis auf ungefähr den dritten Theil ihres Raums ein. Während des Erkaltens gesteht schon das Ganze zu einem gröfstentheils aus braunen Krystallen bestehenden Kuchen; man durchsticht diesen, gieſst die rückständige mehr gefärbte, sehr saure Flüssigkeit ab, und löst die Krystalle in Wasser auf. Hierbei zeigen sich meistentheils einige bräunlichrothe, krystallinische Körner, von denen ich nicht weifs, ob sie Iridium enthalten, denn sie zeigten sich auch in den Versuchen mit solchem Chloride, worin ich nichts von diesem Metall entdeckt hatte.

Man verdampfe jetzt diese neue Lösung abermals bis zum dritten Theil, gegen das Ende bei sehr gelindem Feuer. Während des Erkaltens bilden sich sehr schöne Krystalle; diese werden, nach vorheriger Trennung von der rückständigen Flüssigkeit und nach Auswaschen mit kleinen Mengen Wassers, von Neuem auf-

gewisse Menge des schwarzen Pulvers am Boden des Gefäfses abgelagert hat, indem alsdann zuweilen heftiges Aufstofsen Statt findet, wodurch ein grofser Theil der Flüssigkeit in die Vorlage übergeschleudert werden könnte.

Digitized by Google

gelöst, und die also erhaltene, insgemein gelb gefärbte und gänzlich geruchlose Flüssigkeit wird im luftleeren Raum, ohne Zuziehung von Feuer, abermals der Verdampfung überlassen.

Die Beweggründe zu einem solchen Verfahren sind aus dem, was §. 22 angeführt worden ist, leicht zu ersehen. In dem rohen Liquidum ist nämlich eine so grofse Menge Salzsäure enthalten, dafs während der beiden ersten Abdampfungen durchaus keine Zersetzung zu befürchten steht, dahingegen man nach Entfernung dieser Säure nicht ohne Schaden Wärme zuziehen würde. Denn auch ungeachtet dafs man die Verdampfung im luftleeren Raume veranstaltet, erscheinen doch noch zuweilen Spuren von Zersetzung, wenn man das Verdampfen nicht dadurch beschleunigt, dafs man die beigesetzte Schwefelsäure dann und wann umrührt, und den erstern Antheil derselben, sobald er einigermafsen seinen Dienst verrichtet hat, mit einer neuen Portion vertauscht.

Ich habe wohl zuweilen gegen das Ende, Behufs der leichtern Entfernung der noch zurückgebliebenen Salzsäure, kaustisches Kali zugezogen; diefs ist aber nicht nöthig, wenn man die Verdampfung nur so weit fortsetzt, dafs fast noch der fünfte Theil der Flüssigkeit übrigbleibt und die bereits deutlich angeschossenen Krystalle mit ein wenig Wasser abwäscht. Bei der nunmehrigen, mittelst kochenden Wassers auszuführenden, Austrocknung der Krystalle ist es nicht mehr nothwendig, so behutsam zu verfahren.

Von jenen verschiedenen abgegossenen Antheilen der Flüssigkeit sind nur der letzte und vorletzte im

Digitized by Google

Stande noch einige Krystalle zu liefern, welche man jedoch nicht ohne noch gröfsere Mühe ebenso rein wie die ersten erhalten wird. Die Menge des sich ausscheidenden Kaliumchlorids ist meistentheils nur bei den ersten Antheilen der abgegossenen Flüssigkeit von einigem Belange; nicht selten bieten sich noch aufserdem zugleich bräunlichrothe Krystalle dar, deren Menge jedoch niemals zu einer weitern Untersuchung hinreichte.

Erwähnen mufs ich indefs hier abermals, was ich bereits im §. 3 berührt habe, nämlich dafs in dem rohen Liquidum, aufser dem entzündlichen Chlorid und der Salzsäure, stets noch eine dritte Substanz gegenwärtig ist, welche jene Flüssigkeit gelb färbt und ihr den eigenthümlichen Geruch ertheilt. Es ist mir aber noch nicht klar geworden, ob diese Substanz zugleich mit dem entzündlichen Chlorid erzeugt wird, oder ob sie ein Product aus der Zersetzung dieses Chlorids ist.

§. 29.

Ich komme nun zu dem bei weitem wichtigeren Theil dieser Arbeit, nämlich zu demjenigen, welcher die Analyse jenes entzündlichen Salzes umfafst; ich habe alles angewandt, um ihn so vollständig als möglich auszuführen. Die Erlangung einer genauen Kenntnifs der Bestandtheile dieses Körpers schien mir von grofser Wichtigkeit zu seyn, theils weil sich diese Verbindung so ausgezeichnet verhält und eine Vereinigung so selten zusammentreffender Elemente darbietet, theils weil sich vielleicht aus der Erforschung des Verhältnisses, worin sich Wasserstoff, Kohlenstoff und Chlor darin befinden, einige Berücksichtigung verdienende Aufklärungen ergeben werden, wodurch auch über

Digitized by Google

die Beschaffenheit und Mischung des Chloräthers und einiger anderen Verbindungen dieser Art, auf deren Erforschung *Despretz*, *Sérullas*, *Hennel*, *Dumas*, *Boullay*, *Morin* u. a. in den neuesten Zeiten grofse Mühe verwandt haben, Licht verbreitet werden könnte.

§. 30.

Da ich zu verschiedenen Untersuchungen abweichende Mengen des Salzes austrocknen mufste, so habe ich mich dieser Gelegenheit oft zur Erforschung seines Wassergehaltes bedient und in dieser Beziehung viele Versuche angestellt.

Versuch **1**, **2** *und* **3**.

Das von aller anhängenden Hydrochlorsäure befreite Salz wurde in Pulver verwandelt und mit Zuziehung von Schwefelsäure so lang im luftleeren Raum erhalten, bis keine Abnahme des Gewichtes weiter Statt fand. Nach 36 Stunden, wo dieses erreicht war, betrug der Rückstand von

1.	8,208 Grm.	7,771 Grm.	=	94,676 wasserfreies Salz 5,324 Wasser
2.	2,264 »	2,162 »	=	95,4947 4,5053
3.	1,52 »	1,448 »	=	95,263 4,737.

Versuch 4.

Als ich in der Folge die Erfahrung gemacht hatte, dafs das Salz mit Hülfe von kochendem Wasser in kurzer Zeit zu demselben Puncte der Trockenheit zurückgeführt werden könne, welchen es erlangt, wenn es lange Zeit im luftleeren Raum erhalten wird (vgl. §. 20): so erwärmte ich 4,89 Grm. des zerriebenen Salzes in einem, mit kochendem Wasser auf eine schick-

Digitized by Google

liche Weise umgebenen, Platintiegel so lange, bis es an Gewicht nicht ferner abnahm, was ungefähr eine halbe Stunde dauerte. Es blieben 4,625 Grm. zurück; dieſs giebt für 100 Theile:

94,785 wasserfreies Salz
5,215 Wasser.

Versuch 5.

Zur Austrocknung des Salzes mittelst kochenden Wassers wurde in diesem Versuch ein, zur Ausführung von dergleichen Austrocknungen passender, Apparat angewandt, nämlich eine Glasröhre von geringem Gewichte, welche in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen, an beiden Enden offen war; sie wurde über ein kupfernes Gefäſs so gelegt, daſs die über die Wände des Gefäſses hinausragenden Enden einen Winkel von einigen Graden mit dem Horizonte bildeten, die Kugel aber, welche die auszutrocknende Masse enthielt, vom Wasser umgeben war.

2,2715 Grm. hinterlieſsen 2,154 Grm. = $\begin{cases} 94{,}827 \\ 5{,}173. \end{cases}$

Versuch 6.

Ein Jeder wird gern zugeben, daſs der Unterschied zwischen diesen Resultaten von sehr geringem Belang ist; die Sache scheint sich aber anders zu verhalten in einem Versuche, wo ich Krystalle von seltener Gröſse und Schönheit anwandte. 1,606 Grm. von diesen, eine hinlängliche Zeit im unzerkleinerten Zustand im luftleeren Raum erhalten, wurden nämlich auf 1,519 Grm. reducirt, von denen 1,505 Grm., abermalig im *vacuo* aufgestellt, sich wiederum bis auf 1,486 Grm. verminderten, so daſs wir hier

93,3873 wasserfreies Salz und
6,6127 Wasser

Digitized by Google

in 100 Theilen erhalten; eine Abweichung, welche, falls sie unrichtig ist, meines Erachtens nicht sowohl der hier überaus einfachen Verfahrungsweise, als vielmehr der, von grofsen Krystallen schwieriger zu trennenden, Hydrochlorsäure zugeschrieben werden mufs.

§. 31.

Weil das im entzündlichen Platinkali enthaltene Platin durch blofses Glühen nicht vollständig vom Chlor befreit werden kann, so habe ich Kali zu Hülfe genommen. Ich mischte zu diesem Behuf in einem Porcellantiegel eine gewogene Menge des trockenen Salzes sorgfältig mit einer grofsen Menge kohlensauren Kalis, und bedeckte aufserdem die Mischung mit einer Lage desselben kohlensauren Salzes, damit während dem Glühen nichts von der Salzsäure verloren gehe. Also vorgerichtet erhitzte ich den Tiegel anfangs gelinde, und vermehrte dann das Feuer, bis die weifsglühende Masse nach und nach zu flieſsen begann. Als der Tiegel wieder erkaltet war, macerirte ich die Masse zuerst mit Wasser allein, dann mit einem Zusatze von Salpetersäure, damit nichts von dem Kali, vielleicht dem Platinoxyd anhangend, zurückbleibe. Nachdem ich mit dem Aufgiefsen von frischem Wasser und dem Abgiefsen der gesättigten Flüssigkeit so lange fortgefahren, bis kein Kali mehr übrig war, so glühte ich die in dem Tiegel zurückgebliebene, aus Platin und etwas Kohle bestehende, Masse in demselben Tiegel so lange, bis weiter kein Gewichtsverlust mehr Statt fand. Weil es nun schwer zu vermeiden war, dafs nicht zugleich mit dem abgegossenen Wasser auch einige Flocken Platin fortgeführt wurden, so habe ich dieselben

Digitized by Google

in den Fällen, wo sie wegen schwieriger freiwilliger Ablagerung der übrigen Masse nicht zugefügt werden konnte, auf einem kleinen Filter gesammelt und dieses nachher eingeäschert. Durch Rechnung erhielt ich hiernächst das Gewicht des in dem, in Untersuchung genommenen, Salze enthaltenen Platins. Noch ist dabei nothwendig die Vorsicht zu gebrauchen, nicht eher, als nach vollständiger Entfernung des Kaliumchlorides, Salpetersäure anzuwenden, damit nicht etwa, durch wiedererzeugtes Königsscheidewasser, von Neuem etwas Platin aufgenommen werde.

Um nun das Gewicht des Chlors zu finden, sättigte ich die abgegossene und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure, fällte sie mit salpetersaurem Silber, und erhitzte das daraus entstandene, wohl ausgewaschene und ohne Hülfe eines Filters gesammelte Chlorsilber bis zum Flufs, und bestimmte alsdann dessen Gewicht.

Nachdem ich also im Allgemeinen den bei der Untersuchung befolgten Gang bezeichnet habe, gehe ich nun zur Mittheilung der einzelnen Resultate über.

Versuch 1.

2 026 Grm. des Salzes gaben 1,04 Grm. Platin, 100 Theile also

51,3326 Platin.

Das Gewicht des von derselben Salzmenge gelieferten Chlorsilbers war gleich 2,825 Grm. Wenn nun nach *Berzelius* dieses Chlorid aus 1351,607 Silber und 442, 65 Chlor zusammgesetzt ist: so enthalten jene

Digitized by Google

2,325 Grm. 0,57359 Grm. Chlor; woraus für 100 Theile des Salzes

28,3119 Chlor

hervorgehen.

Versuch 2.

Von 1,555 Grm. des Salzes wurden 0,795 Platin und 1,798 Chlorsilber erhalten; daher, wenn in diesen letzteren 0,44476 Grm. Chlor enthalten sind, für 100 Theile

51,254 Platin
28,563 Chlor.

§. 32

In der Absicht, noch auf anderem Wege die Menge des Platins und zugleich die Menge des Kaliumchlorides, so wie des von letzterem unabhängigen Chlors zu bestimmen, schlug ich nun folgendes Verfahren ein: Ich nahm eine Glasröhre, deren mittlerer Theil zu einer Kugel ausgeblasen worden war, in die ich das zur Untersuchung bestimmte Salz eintrug, und bestimmte dessen Menge, nach in der Kugel selbst bewirkter vollkommener Austrocknung, durch Wägung sammt der Röhre, deren Gewicht bereits vorher bekannt war. Das eine Ende des Apparates brachte ich nun mit einer Vorrichtung in Verbindung, welche zur Darstellung von Wasserstoffgas, so wie zur Reinigung desselben durch Aetzlauge und Austrocknung durch Calciumchlorid dienen sollte, während ich das andere Ende mit einer zweiten gebogenen Röhre verband, die in eine weite Retorte mündete, deren Hals wiederum in einen tubulirten Recipienten sich endigte, aus dessen Tubus eine lange, aber enge Röhre hervortrat. Retorte und Recipient enthielten beide etwas Ammoniakflüssigkeit. Nach dieser Vorrichtung leitete ich

Digitized by Google

nun das aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas über das Salz, anfänglich ohne zu erhitzen, später aber, indem ich unter fortwährendem Zuströmen des Gases die Kugel immer mehr und endlich bis zum vollen Rothglühen so lang erhitzte, als sich noch Salzsäure zu entwickeln schien. Hierbei ist es nothwendig, die Erhitzung nicht bis zum Erweichen des Glases zu treiben, wodurch es mit dem Platin zusammensintern und die nachherige Gewichtsbestimmung sehr erschwert werden würde.

Wie schwierig es sey, das mit einer andern, nicht absorptionsfähigen, Luft vermischte Hydrochlorgas aufzufangen, davon habe ich mich durch obigen Versuch gewifs überzeugt; denn von dem, Behufs dieser Operation zusammengesetzten, Apparate war in der That kein Theil überflüssig, wie daraus hervorgeht, dafs, bei etwas zu schnellem Einströmen des Wasserstoffgases, in der obern Oeffnung der längeren Röhre des Recipienten augenblicklich Nebel sichtbar wurden.

Als, nach vollendeter Zersetzung, die Röhre unter fortdauerndem Zuströmen von Wasserstoffgas erkaltet war, gofs ich die Ammoniakflüssigkeit zusammen und wusch die Theile des Apparates, worin noch Rückbleibsel derselben vermuthet werden konnten, sorgfältig aus.

Die vermischten und mit Salpetersäure gesättigten Flüssigkeiten wurden mit salpetersaurem Silber gefällt, und auf gewöhnlichem Wege das daraus hervorgegangene Chlorid bestimmt.

Um nun die feste, aus Kaliumchlorid, Platin und etwas Kohle bestehende, Masse schnell und ohne allen

Digitized by Google

Verlust, so weit dieses möglich war, auszuziehen, tauchte ich die Röhre in verticaler Richtung vollständig unter Wasser. Nachdem hierdurch und mit Hülfe einiger andern Handgriffe, deren nähere Erwähnung ich für überflüssig halte, das Kaliumchlorid in Wasser aufgelöst worden war, sammelte ich die rückständige Masse auf ein kleines Filter, und bestimmte alsdann, nach vorgängigem vorsichtigen Aussüfsen und Verbrennen des Filters in einem Porcellantiegel, die Menge des ausgeschiedenen Platins.

Das Wasser, worin das Kaliumchlorid aufgelöst war, wurde vorsichtig verdampft, zuletzt durch Glühen vollständig verjagt und der Rückstand gewogen.

Resultate des ersten Versuchs.

1,431 Grm. des Salzes lieferten 0,722 Grm. Platin, 0,28 Grm. Kaliumchlorid und 1,065 Grm. Chlorsilber, worin 0,26274 Chlor enthalten sind; dieſs giebt also für 100 Theile des Salzes:

50,4535 Platin
19,5661 Chlorkalium
18,3610 Chlor.

Wenn wir mit *Berzelius* die Zusammensetzung des Kaliumchlorids = 489,916 Kalium und 442,65 Chlor annehmen: so erhalten wir für jene 19,5661 Chlorkalium 9,2876 Chlor, und bei Hinzurechnung der übrigen 18,361 im Ganzen 27,6486.

Resultate des zweiten Versuchs.

1,281 Grm. des Salzes gaben 0,643 Grm. Platin und 0,261 Grm. Chlorkalium, also für 100 Theile des Salzes

50,193 Platin
20,375 Kaliumchlorid.

Digitized by Google

Resultate des dritten Versuchs.

1 094 Grm. des Salzes lieferten 0,575 Grm. Platin und 0,216 Grm. Kaliumchlorid, 100 Theile also

52,5659 Platin
19,74406 Kaliumchlorid.

In den zwei letzten Versuchen habe ich die quantitative Bestimmung des, durch Wasserstoffgas ausgeschiedenen, Chlors unterlassen, indem doch in Hinsicht auf äufserste Genauigkeit der Erfolg immer ungewifs seyn wird, da nach *H. Rose's* Zeugnifs das Silberchlorid in einer, salpetersaures Ammoniak haltigen, Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist. *)

Der Unterschied, welcher in diesen Versuchen in der Menge des Platins obwaltet und der ohne Zweifel gröfser ist, als er eigentlich seyn sollte, mufs hauptsächlich daher abgeleitet werden, dafs es nur im dritten Versuche gelang, das Anhaften des Platins am Glas und überhaupt jeden merklichen Verlust zu vermeiden.

§. 33.

Es bliebe nun noch der bei weitem schwierigere Theil dieser Untersuchung übrig, nämlich die Erforschung des in dem entzündlichen Platinkali enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Da ich hoffen konnte, dafs der in den Versuchen des vorhergehenden §. gefundene Unterschied zwischen dem Gewichte des angewandten Salzes und dem der rückständigen Masse hierbei wenigstens ein Mittel zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts abgeben könnte, so notirte ich im ersten und zweiten Versuche diesen Unterschied; ich überzeugte mich aber nachher, dafs stets etwas Kohlenstoff

*) *Poggendorff's* Ann. Bd. VI. S. 207.

Digitized by Google

entweiche und die Wägung daher vergebens gewesen sey. Was also die Bestimmung des Kohlenstoffs anlangte, so durfte man sich nur bei einer durch Kupferoxyd vorgenommenen Analyse beruhigen, womit noch, wie die Folge ergab, eine zweite Hülfsmafsregel verbunden werden mufste, indem sich zeigte, dafs die Kohlensäure fast immer mit brennbarer Luft vermischt war. Ob die Ursache dieses Uebelstandes darin gesucht werden müsse, dafs hier das Kohlenwasserstoffgas mit Chlorwasserstoff gemengt ist, weifs ich nicht. Weil aber jene brennbare Luft gewifs ganz aus Kohlenwasserstoffgas bestand, so mufste hierdurch nothwendiger Weise, wenn es um die äufserste Genauigkeit zu thun war, die Wassermenge zu gering ausfallen, und ich brachte daher zu deren Bestimmung ein anderes Verfahren in Anwendung, wovon nachher.

Versuch 1.

Ich vermischte 0,695 Grm. des Salzes mit ungefähr 50 Grm. frisch geglühten Kupferoxydes, trug die Mischung in eine passende Röhre ein und überschüttete sie aufserdem noch mit vielem Kupferoxyd. Hierauf versuchte ich noch die Mischung von aller Feuchtigkeit, welche sie von Neuem absorbirt haben konnte, in der Weise zu befreien, dafs ich die Röhre lange Zeit hindurch mit der evacuirten Glocke der Luftpumpe, worunter sich Schwefelsäure befand, in Verbindung brachte. Dann verband ich die Röhre noch mit einer zweiten, welche mit Calciumchlorid angefüllt und am Ende zu einer Kugel ausgeblasen war, woran sich wiederum ein anderes, zur Durchleitung des Gases bestimmtes, Rohr anschlofs. Nach gehöriger Zusammenstellung des

Digitized by Google

Apparats erhitzte ich mittelst der Lampe zuerst den Theil der Verbrennungsröhre, welcher das reine, nicht mit dem Salze vermischte Kupferoxyd enthielt, und hierauf mittelst einer kleineren Lampe nach und nach die übrigen Theile der Röhre, so lange bis in dieser Weise nichts mehr ausgeschieden werden konnte. Endlich umgab ich schnell die Röhre, deren Oeffnung immer unter Quecksilber tauchte, mit Blechen von reinem Silber, und erhitzte jetzt, mit Beihülfe des Ofens, alle Theile derselben bis zu dem Grade, welchen strengflüssiges Glas nur irgend ertragen kann und so lange, als noch Gasentwickelung Statt fand. Nach dem Erkalten merkte ich die Höhe des Quecksilbers an, und bestimmte dann das Gewicht des Wassers und das Volum der Luft.

Das Gewicht des Wassers in diesem Versuche betrug 0,096 Grm.

Das Volum der Luft, bei 24 ° C. und 28″ Par. Barometerstand, 99 Kub. Centim.

Wenn nun das Wasser aus 100 Sauerstoff und 12,48 Wasserstoff zusammengesetzt ist, so haben wir in jenen 0,096 Grm. 0,010652 Grm. Wasserstoff, für 100 Theile des Salzes also

1,5325 Wasserstoff.

Da ferner 99 Raumtheile Luft von 24° C. 90,8 Raumtheile bei 0° ausmachen, so sind in diesen, wenn wir das Ganze als Kohlensäure betrachten, 0,0497069 Grm. Kohlenstoff enthalten.

In der That, wenn wir das specifische Gew. des kohlensauren Gases = 1,524 setzen, und das Gewicht von 1000 Kub. Centim. atmosphärischer Luft bei 0° und 28″ Par. nach *Biot* und *Arago* = 1,2991 Grm.: so folgt

Digitized by Google

daraus, dafs das Gewicht von 1000 K. C. kohlensauren Gases bei 0° und 28″ Par. = 1,97983 sey. Nehmen wir daher mit *Berzelius* in 276,436 Gew. Theilen Kohlensäure 76,436 Kohlenstoff an: so haben wir in 1,97983 Gew. Th. oder in 1000 Kub. Centim. derselben Luft bei 0° und 28″ 0,547433 Grm. Kohlenstoff. Dieſs giebt, der vorhergehenden Rechnung zufolge, für 0,695 Grm. des Salzes 0,0497069 Grm., also für 100 Theile

7,152 Kohlenstoff.

Jenen 99 Kub. Centim. Luft war indeſs nicht allein die zuvor in dem Apparate befindlich gewesene atmosphärische Luft beigemischt, sondern auch etwas brennbare Luft. Daſs erstere Beimischung wegen des in Rechnung gebrachten Standes des Quecksilbers ohne Einfluſs sey, ist leicht einzusehen; was die zweite anbetrifft, so muſs bemerkt werden, daſs, wenn es vollständig erwiesen wäre, daſs sie aus Kohlenoxyd- oder Kohlenwasserstoffgas bestehe, im gegenwärtigen Falle dadurch der Berechnung des Kohlenstoffes kein Eintrag geschehen würde, indem ein Raumtheil dieser Körper durch Verwandelung in Kohlensäure ebenfalls einen Raumtheil dieser Luft liefern würde. Auch zeigte es sich bei Anstellung eines solchen Versuchs, wo eine kleine Menge dieses Gases, welche nach Entfernung der atmosphärischen Luft gesammelt worden war, mit Sauerstoffgas gemengt, durch den elektrischen Funken verbrannt wurde, daſs jene entzündliche Luft sich fast wie einfaches Kohlenwasserstoffgas verhielt. Da indeſs der Fall seyn konnte, daſs die Beschaffenheit dieser Luft zuweilen etwas variire, weil es doch bekannt ist, daſs jenes Carburet,

Digitized by Google

nach Maſsgabe der Temperatur, verschiedene Veränderungen erleidet: so wäre es wohl wünschenswerther gewesen, daſs ich dessen Bildung hätte ganz vermeiden können. Aufserdem muſs ich aber noch Folgendes bemerken. Da es meine Absicht war, die bereits vorher gewogene Verbrennungsröhre nochmals zu wägen, und ich daher das Abschneiden des vorderen Röhrentheils, wo sich fast immer etwas Wasser verhält, umgehen wollte: so schob ich in denselben, gleich beim Beginn des Versuchs, eine leicht zu entfernende, dünne und enge, mit Fliefspapier umwickelte Glasröhre ein, welche ich zugleich mit jener, worin das Calciumchlorid enthalten war, gewogen hatte; nach Beendigung des Versuches zog ich mittelst einer feinen Zange die Röhre heraus, schlofs sie in dem Austrocknungsrohr ein und wog sie abermals.

Von jener Wägung der Verbrennungsröhre habe ich übrigens keinen Erfolg gesehen, da ich, Behufs der vollständigen Entfernung des Kohlenstoffs, das Feuer immer so weit verstärken muſste, daſs die silberne Hülle hin und wieder an das Glas haftete. Dagegen fand ich die zur Entfernung jener Wassertheilchen, besonders aber zur Vermeidung jenes, an der Oeffnung der Röhre hangenden, hinderlichen Tröpfchens, angebrachte Vorrichtung diesem Zwecke so angemessen, daſs ich sie auch in den folgenden Versuchen der an der Lampe ausgezogenen Röhre vorzog. Damit aber der dadurch gröfser gewordene Umfang der Röhre, vielleicht durch Beschlagen mit Feuchtigkeit von Aufsen, den Irrthum nicht fortpflanze, so habe ich nachher jenen Theil abgeschnitten, durch Erwärmung ausgetrocknet und einer neuen Wägung unterworfen.

Digitized by Google

Versuch 2.

1,001 Grm. des Salzes, nach derselben, so eben aus einander gesetzten Weise untersucht, lieferten 0,148 Grm. Wasser = 0,01642 Wasserstoff, und 140 K. Cent. Luft bei 27° und 28″, welche bei 0° und 28″ 127 K. Centim. ausmachen und 0,06959 Kohlenstoff enthalten. Wir haben daher in 100 Theilen des Salzes

1,64035 Wasserstoff
6,94545 Kohlenstoff.

Versuch 3.

0,981 Grm. des Salzes wurden in folgender abgeänderter Weise untersucht. Die in der Verbrennungsröhre eingetragene Masse wurde so ausgetrocknet, dafs jene Röhre mit einer zweiten, worin sich Calciumchlorid befand, verbunden und mittelst dieser Röhre an eine kleine Glocke angefügt wurde, welche auf der Scheibe der Luftpumpe aufsafs; dann wurde die Verbrennungsröhre, welche horizontal in einem eigends hierzu verfertigten Becken lag, vollständig mit kochendem Wasser umgeben, letzteres in fortwährendem Kochen erhalten und während dessen der Apparat wiederholt wechselsweise evacuirt und langsam wieder mit Luft angefüllt. Diese Modification des Versuches bewies sich in der That hier von grofser Wichtigkeit, indem das in demselben erzeugte Wasser 0,106 Grm. wog, welche 0,01176 Wasserstoff gleich kommen, und für 100 Theile des Salzes nur

1,1987 Wasserstoff

ausmachen.

Das Volum der dabei erhaltenen Luft betrug bei 25° und 28″ 135 Kub. Centim., oder bei 0° und

Digitized by Google

28″ 123,43 Kub. Centim., worin 0,067569 Kohlenstoff enthalten sind, also für 100 Theile des Salzes

6,8861 Kohlenstoff.

Versuch 4.

1,161 Grm. des Salzes lieferten durch eine ganz ähnliche Untersuchung, 0,109 Wasser = 0,012094 Wasserstoff, folglich für 100 Theile

1,04169 Wasserstoff.

Die Menge der Kohlensäure betrug bei 28″ und 24 °, 140,4 Kub. Centim. = 0,076837 Kohlenstoff, also für 100 Theile des Salzes

6,619 Kohlenstoff.

Versuch 5.

Dieser Versuch wurde blofs in Absicht auf die Kohlensäure angestellt, und zwar mit Hinweglassung der Austrocknungsröhre. Uebrigens wurde die ganze Operation mittelst der *zusammengesetzten Lampe*, *) wel-

*) Diese zusammengesetzte Lampe, welche ich, um auch in dieser Art von Versuchen des Kohlenfeuers entbehren zu können, construiren liefs, besteht aus vier kleineren Lampen, welche jede einzelne einen länglichen Docht haben, der, wie in der *Argand*'schen Lampe, nach Belieben herauf oder herunter gelassen werden kann, und durch Weingeist getränkt wird, welcher aus einem seitwärts befindlichen Behälter nach und nach zufliefst. Wenn nun mittelst dieser Lampen die Röhre stark erhitzt werden sollte, so wurden sie so gestellt, dafs von je zwei Lampen die eine ohngefähr $\frac{1}{2}$ Zoll von der seitlichen abstand und die Enden der einzelnen Paare an einander pafsten. War dieses also vorgerichtet, so wurden alle Dochte zugleich, wie bei der *Berzelius*'ischen Lampe, Behufs des doppelten Luftzuges, mit einem Kanale von Eisen umgeben; damit aber auch den obern Theil der Röhre die Glühhitze eben so vollkommen treffe, als die untere, so wird aufserdem noch eine, oberhalb der Röhre sich wölbende, Esse auf jenen Kanal aufgesetzt. Jedes Lampenpaar besitzt auch seinen eigenen Kanal und seine eigene Esse, welche einander so angefügt sind, dafs man durch ein leichtes Manöver zuerst nur einen Theil, dann, durch Verbindung der beiden Lampenpaare, die ganze Röhre erhitzen kann. — Die beigefügte Tafel stellt die Zeichnung eines solchen

Digitized by Google

che zu diesem Zwecke besonders eingerichtet war und denselben ganz erfüllte, ausgeführt.

1,23 Grm. des Salzes lieferten in diesem Versuche 137 Kub. Centim. Kohlensäure bei 28,4″ und 22 °, also bei 0 ° und 28″, 128,37 Kub. Centim., worin 0,070293 Kohlenstoff enthalten sind. Dieſs giebt für 100 Theile des Salzes

5,7113 Kohlenstoff.

Die Ursache, warum in diesem Versuche die Menge des Kohlenstoffs so gering ausfiel, darf nicht darin gesucht werden, dafs die zur Ausführung desselben angewandte Lampe eine zu schwache Hitze gegeben habe (denn ich hätte mittelst derselben, auf eine leichte Weise, das Glas sowohl unterhalb als auch oberhalb schmelzen können), sondern eher in einem, bei Messung der Luft begangenen Irrthume.

§. 34.

Aufserdem habe ich noch andere Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Kohlenstoffes versucht, deren Vergleichung mit jenen, welche man gewöhnlich anwendet, nicht unwillkommen seyn dürfte.

Zuerst benützte ich das Platinchloridul dazu. Dieses Chlorid, welches durch vorgängige Operationen vollkommen frei von Hydrochlorsäure und Wasser erhalten werden kann, giebt in der That, in einer zur Umwandelung des Kohlenwasserstoffgases in Hydrochlorgas geeigneten Temperatur, sein Chlor ab.

Zu 0,805 Grm. des Salzes mischte ich daher eine grofse Menge von jenem Chloridul, trug dann die Mischung in eine Glasröhre ein, und überschüttete sie noch mit einer andern ziemlich grofsen Menge jenes Chlorides. Nachdem die Masse mittelst kochenden Wassers ausgetrocknet worden war, brachte ich die

Lampenpaares, zugleich mit dem Kanal und der Esse, dar. (Fig. 1—3.)

Digitized by Google

Verbrennungsröhre mit einer andern, zur Fortleitung des Gases geeigneten, Glasröhre in Verbindung, verfuhr übrigens nach der, bei Verbrennung durch Kupferoxyd, üblichen Weise, und gebrauchte dabei die Vorsicht, den hinteren Theil der Röhre nicht eher zu erhitzen, als bis der vordere Theil, worin sich unvermischtes Chlorid befand, den gehörigen Hitzgrad erreicht hatte. Das zu dieser Operation dienende Quecksilber hatte ich mit der gröfsten Sorgfalt getrocknet, damit kein salzsaures Gas an demselben adhäriren möge. Die sehr geringe Menge Chlor, welche der erzeugten Luft beigemischt war, entfernte ich vor der Messung durch Schütteln mit Quecksilber.

Mit Zugrundelegung dieser Verfahrungsweise lieferten nun jene 0,805 Grm. des Salzes 210 Kub. Centim. Luft bei 28,5″ und 22°, welche aus 189 K. Centim. Hydrochlorgas und 21 Kub. Centim. Kohlenwasserstoffgas bestanden. 210 Raumtheile bei 28,5″ und 22° sind aber = 197,46 Raumtheilen bei 28″ und 0°, und es verhalten sich aufserdem 210 zu 21 wie 197,46 zu 19,74, woraus folgt, dafs wir bei 28″ und 0° 177,72 K. Centim. Hydrochlorgas und 19,74 K. Centim. Kohlenwasserstoffgas haben werden. Nun enthält 1 Volum Hydrochlorgas $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserstoff, 1 Volum Kohlenwasserstoffgas aber 2 Vol. dieses Gases: folglich enthält die in unserm Versuch erhaltene Luftmasse $\left(\frac{177,72}{2} + 19,74 \times 2\right) = 88,86 + 39,48 = 128,34$ Kub. Centim. Wasserstoffgas bei 28″ und 0°, deren Gewicht 0,01144064 Grm. beträgt. Dieſs giebt also für 100 Theile des Salzes

1,4212 Wasserstoff.

Digitized by Google

Ungeachtet ich nun in diesem Versuche die Beimischung von Kohlenwasserstoffgas nicht vermieden habe (wie ich, in Betracht des beigemischten Chlors, wohl erwartet hatte): so zweifele ich doch keineswegs, dafs es mit Hülfe dieses Verfahrens möglich sey, dahin zu gelangen; wegen Mangel an Zeit mufste ich aber die Wiederholung des Versuches für jetzt aufschieben.

§. 35.

Wiewohl ich durch eine vorgängige Erfahrung belehrt worden war, dafs durch eine, mittelst der Wärme allein ausgeführte, Zersetzung des Salzes keine ganz genaue Kenntnifs des Wasserstoffgehaltes erlangt werden könne (§. 21): so glaubte ich doch, in Betracht der sehr geringen Menge Aethers, welche dabei erzeugt wird, diesen Weg zur Erforschung des Wasserstoffgases auch noch einschlagen zu müssen.

Ich erhitzte daher 1,672 Grm. vollkommen ausgetrockneten Salzes im pneumatischen Destillirapparat und sammelte die daraus hervorgehende Luft in zwei Fractionen. Die erste Portion enthielt 69 K. Centim. Hydrochlorgas und 49 K. Centim. Kohlenwasserstoffgas; die zweite dagegen bestand aus 72 K. C. Hydrochlorgas und 18 K. C. Kohlenwasserstoffgas. Im Apparate befanden sich nach dem Erkalten ungefähr noch 4 K. C. Luft, welche für 3 K. C. Hydrochlorgas und 1 K. C. Kohlenwasserstoffgas genommen werden konnten. Die Summe des Ganzen beträgt also 144 K. C. Hydrochlorgas und 68 K. C. Kohlenwasserstoffgas. Das Thermometer befand sich auf 20° und das Barometer auf 28″. Wir erhalten demnach für dieses Luftvolum, mit Zugrundelegung des im vorhergehen-

Digitized by Google

den §. angewandten Calculs, $72 + 136 = 208$ K. C. Wasserstoffgas bei 20° und 28″ = 197 K. C. bei 0° und 28″ oder 0,0176078 Grm., also für 100 Theile des Salzes

1,0531 Wasserstoff.

§. 36.

Um eine Uebersicht dieser sämmtlichen einzelnen Resultate zu geben, will ich dieselben in folgender tabellarischer Anordnung zusammenstellen:

Für 100 Theile des wasserfreien Salzes lieferten:

A. die Versuche, worin der Platin- und der ganze Chlorgehalt erforscht wurde, (§. 31.)

Platin 51,3326. 51,254.
Chlor 28,3119. 28,563.

B. der Versuch, worin Platin-, Kaliumchlorid- und der übrige Chlorgehalt erforscht wurden, (§. 32.)

Platin 50,4535
Kaliumchlorid 19,5661 = { Kalium 10,2785 / Chlor 9,2876
Uebriges Chlor 18,3610.

C. die Versuche, welche zur Erforschung des Platin- und des Kaliumchloridgehalts angestellt wurden, (§. 32.)

Platin » 50,198. 52,56590.
Kaliumchlorid 20,375. 19,74406.

D. die Versuche, worin der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt allein erforscht wurde, (§. 33.)

Kohlenstoff 7,1520. 6,94545. 6,8861. 6,61910.
Wasserstoff 1,53259. 1,64035. 1,1987. 1,04169.

E. der zur Erforschung des Kohlenstoffs allein angestellte Versuch, (§. 33.)

Kohlenstoff 5,7113.

F. die Versuche, welche Behufs der Erforschung des Wasserstoffs allein angestellt wurden,

Wasserstoff 1,4212. 1,0531.

Digitized by Google

Und endlich die Versuche zur Erforschung des Wassergehaltes des krystallisirten Salzes, (§. 29.)

Wasser 5,234. 4,505. 4,737. 5,215. 5,173. 6,6127.

§. 37.

Nachdem ich bis dahin, jede Correction und jede Theorie bei Seite lassend, nur den Ergebnissen der Erfahrung gefolgt bin, mufs ich nun die etwaige Uebereinstimmung obiger gefundenen Resultate mit den von *Berzelius* gegebenen relativen stöchiometrischen Verhältnissen der Elemente in Betracht ziehen. Setzen wir in dieser Beziehung fest, (mit welchem Rechte, ergiebt sich bei genauer Erwägung der einzelnen Resultate der Versuche) dafs das wasserfreie entzündliche Platinkali zusammengesetzt sey aus:

2 MG.	Platin	= 2466,5200	(Sauerstoff = 100)	
4 »	Chlor	= 885,3000		
1 »	Kalium	= 489,9160	= 1 MG. Chlorkalium = 932,566	
2 »	Chlor	= 442,6500		
4 »	Kohlenstoff	= 305,7440		
8 »	Wasserstoff	= 49,9184		
		4640,0484;		

so gehen daraus für die Bestandtheile von 100 Theilen hervor:

Platin	» »	53,157203	
Chlor	» »	19,079542	= 28,619315 sämmtl. Chlor
Chlor im Kaliumchlorid		9,539773	
Kalium	» »	10,558424	= 20,098197 Kaliumchlorid
Kohlenstoff	»	6,589242	
Wasserstoff	»	1,075816	
		100;	

angenommen ferner, dafs das Salz 2 MG. Wasser = 224,96 enthalte, so wird ein MG. des krystallisirten Salzes = 4865,008 seyn, und der Wassergehalt in 100 Theilen = 4,625; das Mittel aus den gefunde-

Digitized by Google

nen Mengen, mit Ausnahme der letztern, worüber nachher, ist aber 4,97.

§. 38.

Nirgends findet sich also, nach meinem Dafürhalten, zwischen den Resultaten der Versuche und denen der Berechnung, eine so grofse Abweichung, welche berechtigen könnte, jene Zusammensetzung als falsch zu betrachten; vielmehr scheinen nur erstere von der Art zu seyn, dafs kaum eine andere Ansicht der Zusammensetzung zulässig seyn dürfte.

Ich sehe zwar, dafs zwischen einigen Mengenverhältnissen eine gröfsere Abweichung obwaltet, als eigentlich zulässig ist; aber wenn wir berücksichtigen, dafs in Versuchen der Art Verlust an Platin fast unvermeidlich ist, *) dafs jene gröfsere Menge Wasser im ersten und zweiten Versuch (§. 35) auf Rechnung der zur Austrocknung des Salzes angewandten, unangemessenen Verfahrungsweise gebracht werden mufs, weil es schwierig ist, die Salzkrystalle ohne Verlust eines Theiles des Krystallisationswassers vollkommen vom anhangenden Wasser zu befreien, und endlich dafs die Krystalle nicht anders als in gepulvertem Zustande gewogen werden durften: so wird man, wenn man sich aufserdem noch jene, bei Darlegung der einzelnen Versuche berührten, Umstände in das Ge-

*) Dafs etwas Platin verloren gehe, geht auch daraus hervor, dafs z. B. im ersten Versuche des §. 32 die Menge des Chlors mehr beträgt, als dem dort erhaltenen Platin zukömmt, weil 50,4535 Platin dessen 18,109 erfordern, die gefundene Menge dagegen 18,861 beträgt, aufserdem dafs hierbei ein Verlust an Chlor unvermeidlich ist.

Digitized by Google

dächtnifs zurückruft, jene Abweichungen, wenn nicht entschuldigen, doch gewifs erklären können. *)

Bevor ich diesen Gegenstand verlasse, mufs ich noch Eins bemerken. Die Krystalle, welche §. 29 im 6ten Versuche 6,6 Procente Wasser verloren, waren, wie schon gesagt, nicht allein gröfser, sondern wichen auch in der Form von den übrigen ab. Wenn aber nun jener gröfsere Gewichtsverlust nicht von der, in denselben §. muthmafslich angeführten, Verunreinigung abgeleitet werden soll: so scheint wohl die Bemerkung der Beachtung werth, dafs, wenn wir in diesen Krystallen 3 MG. Wasser annehmen, diefs mit jener Wassermenge recht wohl übereinstimmt, indem alsdann 100 Theile des Salzes 6 779 Procent Wasser verlieren müfsten. — Ich besitze noch einige von diesen Krystallen, welche ich nur einmal in Folge einer sehr langsamen Verdampfung erhielt; wegen ihrer Eigenthümlichkeit und Schönheit habe ich sie aber bis jetzt noch nicht aufopfern wollen.

---

*) *Morin*, in seiner Abhandlung über die Einwirkung des Chlors auf den Doppelt-Kohlenwasserstoff, (wovon weiter unten) äufsert, dafs die Zusammensetzung der, aus dem durch Wärme zersetzten Chloräther sich entbindenden, brennbaren Luft sich also verhalte, dafs 1 Vol. derselben bei der Verbrennung 1,6 Vol. Sauerstoffgas verzehre und 0,6 Vol. Kohlensäure gebe. Wenn dem also ist, so ist mir es auch leicht zu erklären, warum einige meiner Versuche zu wenig Kohlenstoff gaben; denn je geringer die Menge der beigemischten entzündlichen Luft war, (von welcher ich angenommen habe, dafs 1 Vol. beim Verbrennen auch 1 Vol. Kohlensäure erzeuge) desto geringer war auch dabei die berechnete Menge des Kohlenstoffs. (Vgl. §. 32.)

Digitized by Google

§. 39.

Wenn wir nun, die Richtigkeit des Vorhergehenden zugebend, die Mischung des *isolirten entzündlichen Chlorids* aus den Mischungsverhältnissen des entzündlichen Kali-Platinsalzes ableiten, so müssen wir das Mischungsgewicht desselben bezeichnen durch eine Zusammensetzung aus:

				in 100 Theilen
1 MG.	Platin	=	1233,2600	66,528
2 »	Chlor	=	442,6500	23,879
2 »	Kohlenstoff	=	152,8720	8,247
4 »	Wasserstoff	=	24,9592	1,346.
1 MG.	entzündliches Platinchlorid	=	1854,9412.	

§. 40.

Es ist nun noch die Frage abzuhandeln, auf welche Weise jenes entzündliche Chlorid zusammengesetzt ist. Da das Platinchloridul aus 1 MG. Platin und 2 MG. Chlor, der Doppelt-Kohlenwasserstoff aus 2 MG. Wasserstoff und 1 MG. Kohlenstoff, und der einfache Chlorkohlenwasserstoff oder der aus Alkohol bereitete Chloräther (von der gewöhnlichen Ansicht ausgehend) aus 2 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff und 1 MG. Chlor besteht: so entsteht in der That die Frage, ob das entzündliche Chlorid der Formel $PtCl^2 + 2H^2C$ oder $PtCl + 2H^2C + Cl$ entspreche; und in Bezug auf das entzündliche Platinkali, ob dasselbe durch $2PtCl^2 + 4H^2C + KCl^2$, oder durch $2PtCl + 2(2H^2C + Cl) + KCl^2$ oder lieber durch $2(PtCl + 2H^2C + Cl) + KCl^2$ dargestellt werden müsse.

Vor allen Dingen mufs man hier das Verhalten sowohl des entzündlichen Chlorids allein, als auch sei-

Digitized by Google

ner Verbindung mit dem Kaliumchloride, gegen das salpetersaure Silber in Betracht ziehen (§. 15 und 25). In der That, wenn der ganze Chlorgehalt des entzündlichen Chlorides mit dem Platin verbunden wäre, so sehe ich nicht wohl ab, warum nur ein Theil des Chlors an das Silber treten sollte; nehmen wir aber an, dafs nur 1 MG. des Chlors mit dem Platin verbunden sey, das andere aber mit dem Kohlenwasserstoffe, so ist dieses Verhalten klar, indem wir durch vorgängige Erfahrung wissen, dafs wohl das Platin, aber nicht der Kohlenwasserstoff dem Silber das Chlor abtrete.

Wenn wir nun ferner, mit Berücksichtigung dieser Betrachtungen, für das entzündliche Chlorid die Formel $PtCl + 2H^2C + Cl$ festsetzen, so stellt es sich als eine Verbindung zweier Chloride dar, und das entzündliche Platinkali wird eine Verbindung von drei Chloriden, oder auch eines zusammengesetzten Chlorides mit einem einfachen seyn, was auch mit den bei Oxyden und Sulphuriden vorkommenden Verhältnissen sehr wohl übereinstimmt; wäre hingegen das entzündliche Chlorid die Verbindung eines Chlorides mit einer Kohlenstoffverbindung, und das entzündliche Salz eine Verbindung zweier Chloride mit einer Kohlenstoffverbindung: so möchte dieſs, obwohl nicht ganz ungereimt, (wenn man besonders die Verbindungen der Oxyde mit den Sulphuriden in Betracht zieht) doch nicht so wohl übereinstimmend mit der häufigeren Beschaffenheit der chemischen Verbindungen befunden werden.

Doch entgeht mir nicht, dafs es einige Erscheinungen giebt, welche mit dieser Ansicht, dafs das entzündliche Chlorid aus Platinchloridul und Doppelt-Koh-

Digitized by Google

lenwasserstoff zusammengesetzt sey, in Einklang stehen, wie z. B. jene fruchtlosen Versuche den Aether in unverändertem Zustand abzuscheiden; dann mufs man aber zur Erklärung jener Erscheinung mit dem salpetersauren Silber annehmen, dafs eine bestimmte Menge des Chloriduls von dem Doppelt-Kohlenwasserstoffe so stark gebunden werde, dafs es von dem salpetersauren Silber nicht zersetzt werden könne. *)

§. 41.

Wenn wir nun jene Verbindungen ihren Bestandtheilen gemäfs benennen wollten, so müfsten wir, wenn ich nicht irre, welche Ansicht auch zu Grunde gelegt wird, hierzu die Namen *Kohlenwasserstoff-Platinchlorid* und *Kohlenwasserstoff-Kali-Platinchlorid* wählen; da diese Namen aber doch nur die eine Formel der chemischen Constitution oder der Zusammensetzungsweise dieser Verbindungen richtig ausdrücken würden; so habe ich für jetzt jene anderen, von den Eigenschaften dieser Substanzen hergenommenen, Benennungen (*entzündliches Platinchlorid und entzündliches Platinkali*) vorgezogen.

§. 42.

Es wird hier nicht am unrechten Orte seyn, einige Blicke auf die neuerlich erschienene Abhandlung von *Morin*: „*Ueber die Einwirkung des Chlors auf den*

*) Zu bemerken ist hier übrigens noch, dafs sich in dem entzündlichen Platinkali, welche Zusammensetzung man demselben auch zuschreibe, 2 MG. Platinchlorid auf 1 MG. Kaliumchlorid befinden, da sich doch, nach dem Zeugnisse von *Magnus*, das gewöhnliche Platinkali wie $PtCl^4 + KCl^2$, und das rothe wie $PtCl^2 + KCl^2$ verhält.

Digitized by Google

Kohlenwasserstoff," *) zu werfen. Der Verfasser sucht darin durch neue Versuche zu beweisen: *a*) dafs der aus Oelgas und Chlor gebildete ölartige Körper mit dem, durch Einwirkung des Chlors auf Alkohol oder Aether erzeugten, Chloräther identisch sey; *b*) dafs beide Verbindungen 2 MG. Kohlenstoff, 3 MG. Wasserstoff und nur 1 MG. Chlor enthalten; woraus er daher folgerte: α) dafs bis dahin keine Verbindung existire, welche 2 MG. Chlor auf 2 MG. Kohlenstoff enthält, wie dieses vorher von dem durch Oelgas erzeugten Körper angenommen worden war; β) noch dafs in dem Chlor-Kohlenwasserstoffe, wie er auch erzeugt worden sey, ein solches Verhältnifs des Kohlenstoffes zum Wasserstoffe Statt finde, wie im Doppelt-Kohlenwasserstoffe, was man früher ebenfalls angenommen hatte. — In diesem Betracht ist nun jener Chemiker der Meinung, dafs der Chloräther aus *einem* MG. Chlor-Kohlenstoff (CCl^2) und *drei* MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff (C^2H^6) bestehe.

Diesen Principien zufolge könnte ich muthmafsen, dafs in dem entzündlichen Chlorid auch 6 MG. Wasserstoff auf 4 Kohlenstoff enthalten seyen, wenn ein solches Verhältnifs meinen Versuchen nicht zu sehr entgegen stände. Wenn ich daher *Morin's* Folgerungen zugebe, so halte ich es anderseits für erwiesen, dafs das mit dem Platin verbundene Chlor auf eine andere Weise, als wenn es frei ist, auf den Alkohol einwirke.

Wenn man mit *Morin* annehmen wollte, dafs der gewöhnliche Chloräther nicht aus Chlor und Kohlen-

*) Jahrbuch für 1830. III. S. 479 u. ff.

Digitized by Google

wasserstoff von einer gewissen eigenthümlichen Beschaffenheit (nämlich $H^3 C^2$) bestehe, sondern, wie schon gesagt, aus Chlorkohlenstoff und Doppelt-Kohlenwasserstoff: so würde das entzündliche Chlorid ein nicht zu übersehendes Analogon dieser Zusammensetzung darbieten, wenn man (ohne Berücksichtigung seines Verhaltens gegen das salpetersaure Silberoxyd) die Sache so auffassen wollte, als wäre das Platin des entzündlichen Chlorides gleichsam stellvertretender Bestandtheil für jene Portion Kohlenstoff, welche im Aether mit Chlor verbunden ist; so dafs, wie der Chloräther die Verbindung von 1 MG. Chlor-Kohlenstoff mit 3 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoff seyn würde, das entzündliche Chlorid hingegen als die Verbindung von 1 MG. Platinchloridul mit 2 MG. Doppelt-Kohlenwasserstoffgas angesehen werden könnte. — Es liefse sich noch Vieles über diesen Gegenstand disputiren, doch werden wir uns immer in einem Kreise sehr zweifelhafter Verhältnisse befinden, wenn wir über die Zusammensetzungsweise solcher Verbindungen verhandeln wollen.

Entzündlicher Platin-Salmiak.

§. 43.

Das salzsaure Ammoniak, welches sich auch hier, wie in einigen anderen Chlorverbindungen, dem Kaliumchlorid ähnlich verhält, erzeugt ein in schönen Krystallen darstellbares Salz; Natriumchlorid liefert, mit Platinchloridul, oder mit entzündlichem Chlorid in Berührung gesetzt, Körper, welche wenig Neigung zur Krystallisation zeigen.

Der entzündliche Platinsalmiak wird ganz auf dieselbe Weise und mittelst desselben Verfahrens, wie

Digitized by Google

das entzündliche Platinkali bereitet, nur dafs hier statt *eines* Theiles Kaliumchlorids ungefähr 0,718 Theile salzsauren Ammoniaks 4 Theilen des umgewandelten Platinchloride zugesetzt werden müssen.

§. 44.

In seinen Eigenschaften weicht das Amoniaksalz wenig von dem Kalisalz ab. Man findet bei demselben die nämliche Farbe, denselben Glanz, dieselbe Durchsichtigkeit und dasselbe Verhalten in der Luft. Die Krystallform ist ebenfalls hemiprismatisch, doch scheint sie in gewissen Beziehungen von der des Kalisalzes abzuweichen; die Gröfse der Krystalle beträgt oft über einen halben Zoll. Sie erfordern zur Auflösung eine geringere Menge Wasser und Alkohol.

Im Feuer wird dieses Salz leicht zerstört und hinterläfst nach hinlänglichem Glühen nur Platin (vgl. §. 21).

In Wasser aufgelöst, verhält es sich ebenso wie das Kalisalz, sowohl wenn man es bei mittlerer Temperatur sich selbst überläfst, als auch wenn man es einer stärkern Hitze aussetzt. Im trockenen Zustande hält es die Temperatur des kochenden Wassers recht wohl aus, und verliert dabei dieselbe Menge Wassers, als wenn es längere Zeit im luftleeren Raum erhalten wird.

In wässeriger Auflösung mit einer überschüssigen Menge Kali gekocht, bietet es dieselben Erscheinungen wie das Kalisalz dar; wird es aber, in Berührung mit einer angemessenen Menge Kalilauge, in einer mittleren Temperatur sich selbst überlassen, so liefert es jenen weifsen Niederschlag, wovon schon im §. 24 die Rede war.

Digitized by Google

Platinchlorid fällt daraus Salmiak nieder, wie bereits (§. 12) erwähnt wurde.

§. 45.

Legt man der Zusammensetzung des entzündlichen Platinsalmiaks dasselbe Gesetz zum Grunde, wie bei dem entzündlichen Platinkali, so erhält man folgende Zusammensetzung:

					in 100 Theilen
1	MG.	Platin	»	= 1233,2600	56,3507
2	»	Chlor	»	= 442,6500	20,2258
1	»	Ammonium	»	= 113,4772	5,1851
1	»	Chlor	»	= 221,3250	10,1129
2	»	Kohlenstoff	»	= 152,8720	6,9851
4	»	Wasserstoff	»	= 24,9592	1,1404
				2188,5434.	100.

Zur Prüfung dieser Ansicht habe ich folgende Versuche angestellt:

A. 1,391 Grm. des wasserfreien Salzes wurden im Porcellantiegel so lange geglüht, bis nur Platin zurückblieb; das Gewicht dieses Rückstandes betrug 0,778. Diefs giebt für 100 Th. des Salzes

55,93 Platin.

B. 1,5925 Grm. des trockenen Salzes lieferten durch Glühen mit kohlensaurem Kali und Fällen mit Silberlösung:

a) 0,898 = 56,392 Platin
b) 0,47589 = 29,9 Chlor.

C. 1,75 Grm. trockenen Salzes gaben durch gleiche Behandlung 2,138 Silberchlorid = 0,5274 Chlor oder in 100 Theilen

30,14 Chlor.

Das Platin habe ich in diesem Versuch unbeachtet gelassen.

Behufs der Erforschung des Krystallwassers habe ich zwei Versuche angestellt, wobei 1,862 und

Digitized by Google

1,7005 Grm. zerriebenen krystallisirten Salzes 1,75 und 1,5925 Grm. wasserfreien Salzes hinterliefsen. Diefs giebt für 100 Th.

1.	2.
93,9849	93,648 Salz
6,0151	6,352 Wasser

im Mittel also

93,8165 Salz
6,1835 Wasser.

Nun sind aber

$$93{,}8165 : 6{,}1835 = 2188{,}5434 : 144{,}25, \text{ und } \frac{144{,}250}{112{,}48} = 1{,}28\ldots,$$

was anzuzeigen scheint, dafs das krystallisirte Salz 1 MG. wasserfreien Salzes auf $1\frac{1}{4}$ MG. Wasser, d. h. 4 MG. des ersteren auf 5 MG. des letzteren, oder auch 2 des ersteren auf 5 des letzteren, wenn man mit einigen Chemikern das MG. des salzsauren Ammoniaks doppelt so grofs, also = 4377,0868 setzt. Diesem nach würden 100 Theile des krystallisirten Salzes enthalten

6,0366 Wasser,

ein Verhältnifs, welches so nahe mit obiger mittleren Zahl übereinstimmt, dafs man es wohl als das richtige ansehen kann. Wollte man 3 MG. Wasser auf 2 MG. wasserfreien Salzes annehmen, so würde dieses für 100 Theile 7,1575 geben. Beide Versuche wurden aber mit so grofser Sorgfalt angestellt, dafs sie nicht wohl eine solche Correction zulassen.

Der wasserhaltige Platinsalmiak scheint demnach in Betreff des Wassergehaltes von dem Kalisalz abzuweichen; was aber das wasserfreie Salz anlangt, so kann wohl nicht gezweifelt werden, dafs es nach demselben Gesetze wie das Platinkali zusammengesetzt sey.

Digitized by Google

2. *Ueber Kohlenwasserstoff - Chlorplatin - Ammoniak*, von *W. Chp. Zeise.* *)

In einer Abhandlung: „*de chlorido platinae et alcohole vini sese invicem permutantibus, nec non de novis substantiis inde oriundis,*“ die als Programm zum Reformationsfest unserer Universität im letzten Spätjahr ausgegeben wurde, glaube ich unter Anderen gezeigt zu haben, dafs der bei Wechselwirkung zwischen *Platindeuterochlorid* und *Alkohol* erzeugte Körper, seinen Elementen nach, eine Verbindung sey von 1 MG. Platin, 2 MG. Chlor, 2 MG. Kohlenstoff und 4 MG. Wasserstoff, (1 MG. Platin = 1233,26; 1 MG. Chlor = 221,325; 1 MG. Kohlenstoff = 76,436 und 1 MG. Wasserstoff = 6,2398) so wie, dafs die Verbindungen, welche dieser Körper mit Chlorkalium und Chlorammonium liefert, auf 2 MG. von jenem 1 MG. von diesen letzteren enthalte, vorausgesetzt, dafs *ein* MG. Chlorammonium (Salmiak) = $N^2 H^8 Cl^2$ angenommen werde.

In jener Abhandlung wollte ich noch nicht entscheiden über die Weise, in welcher die Zusammensetzung dieser Verbindungen aufzufassen sey, und um nicht durch die Bezeichnung dieser Körper auf eine bestimmte Theorie schon damals hinzudeuten, brauchte

*) Aus einem von dem Herrn Verfasser gefälligst übersandten dänischen Schriftchen: *Kulbrintet Chlorplatin-Ammoniak* af *William Christ. Zeise*, Professor i Chemien ved Kjöbenhavns Universitet. (Saerskilt aftrykt af det kongelige danske Videnskabernes Selskaps Skrifter) *Kjöbenhavn*, 1831 Trykt i det *Poppske* Bogtrykkerie (11 S. in 4°.) übersetzt von *Fr. W. Schweigger-Seidel.*

Digitized by Google

ich die Namen: *entzündliches Platinchlorid*, *entzündliches Kali-Platinsalz* und *entzündlicher Platinsalmiak*, wobei ich aber bemerkte, dafs das brennbare Chlorplatin entweder durch die Formel $PtCl^2 + 2H^2C$ oder durch die Formel $PtCl + 2H^2C + Cl$ ausgedrückt werden müsse, so wie, dafs der letztere Ausdruck am besten zu stimmen scheine mit dem Umstande, dafs nur ein Theil des Chlors in dieser Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd sich ausscheiden lasse (vgl. die vorige Abhandlung S. 56), der erstere hingegen mit dem von *Morin* über den Chloräther erhaltenen Resultat, in Folge dessen derselbe eine Verbindung von Chlorkohlenstoff mit Kohlenwasserstoff ist.

Bei fortgesetzten vergleichenden Betrachtungen über das brennbare Chlorplatin und gewisse andere Kohlenwasserstoffverbindungen habe ich der ersten Ansicht (dafs das entzündliche Chlorplatin eine Verbindung des Platinchlorides mit schwerem Kohlenwasserstoff oder ölbildendem Gase sey) den Vorzug gegeben.

Nach dieser Vorstellungsweise scheint es sich nämlich besonders gut, nicht nur mit dem Chloräther, der angegebenen Theorie nach, zusammenzureihen, sondern auch mit den sogenannten zusammengesetzten Aether- oder Naphtha-Arten, nach *Dumas's* und *Boullay's* Versuchen, so wohl mit denen, welche Sauerstoffsäuren, als auch mit jenen, welche Wasserstoffsäuren enthalten, und, *Sérullas's* Versuchen zu Folge, auch mit dem schweren Weinöl und der Weinschwefelsäure. *)

*) Auch mit den von *Duflos* N. Jahrb. II. S. 312. beschriebenen Doppelsalzen des Chlorplatins mit salzsaurem Chinin und Cinchonin. *Schw. - Sdl.*

Digitized by Google

Am besten läfst sich dieses vielleicht überschauen in folgender Zusammenstellung: Oxaläther z. B. $= 4H^2C + C^2O^3 + H^2O$; Schwefelweinsäure $= 4H^2C + 2\dot{S} + 2H^2O$; Hydrochloräther $= 4H^2C + 2HCl$; Chloräther $= 3H^2C + CCl^2$; entzündliches Chlorplatin $4H^2C + 2PtCl^2$; wo man die Hydrochlorsäure im sogenannten leichten Salzäther betrachten mufs, als entsprechend dem Chlorkohlenstoff im sogenannten Chloräther, und dem Platinchlorid im entzündlichen, oder (wie ich es nur nennen will) im Kohlenwasserstoff-Chlorplatin; eben so sind die wasserhaltigen Sauerstoffsäuren in den anderen Verbindungen als jenen Chloriden entsprechend zu betrachten.

In gewisser Hinsicht scheint das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin am meisten mit der Schwefelweinsäure Analogie zu zeigen. Es können deren Salze nämlich betrachtet werden $= (4H^2C + \dot{S}) + (\dot{R} + \dot{S}) + H^2O$; und ebenso kann man auch das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium und das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammonium betrachten, jenes als $(4H^2C + PtCl^2) + (KCl^2 + PtCl^2)$, dieses als $(4H^2C + PtCl^2) + (N^2H^8Cl^2 + PtCl^2)$, in welchen Ausdrücken des Platinchlorid in beiden Gliedern entsprechend erscheint der Schwefelsäure in beiden Gliedern der schwefelweinsauren Salze, und das Kalium- und Ammoniumchlorid den oxydirten Basen. Zwar fehlt uns noch im isolirten Zustand eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Platinchlorid, welche dem schweren Weinöl entspricht, das, wie es scheint, durch $8H^2C + 2\dot{S} + H^2O$ oder $(4H^2C + \dot{S}) + (4H^2C + \dot{S} + H^2O)$ ausgedrückt werden mufs; aber gerade

Digitized by Google

durch die Annahme, dafs es eine Verbindung gebe $= 4H^2C^2 + PtCl^2$, welche (vermuthlich vermöge ihrer Neigung Doppelverbindungen einzugehen) dem salpetersauren Silberoxyde widersteht, erhalten wir eine Erklärung, wie es zugehe, dafs die Silberlösung nur einen Theil des Chlors ausscheide aus der Verbindung $4H^2C + 2PtCl^2$.

Wir haben bekanntlich mehrere Erfahrungen, welche dafür zu sprechen scheinen, dafs die Chloride durch Verbindung mit einander auch wirkliche Salze bilden können; auch habe ich, beim Verdampfen der mit salpetersaurem Silber, ohne Erwärmung, rasch ausgefällten Lösung des Kohlenwasserstoff-Chlorplatins mit 2 MG. des letztern im luftleeren Raum, einige Mal eine Masse erhalten, die in der That auf eine Verbindung von $4H^2C + PtCl^2$ mit salpetersaurem Platinoxyd hinzudeuten schien; und eine Auflösung von Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium schien bei derselben Behandlung eine Verbindung von $4H^2C + PtCl^2$ mit salpetersaurem Kali zu liefern. — Doch habe ich auf diesen Gegenstand zu wenig Zeit verwandt, um etwas Bestimmtes darüber feststellen zu können, und ich lasse es daher unentschieden, ob nicht vielleicht blos die stärkere Anziehung des $4H^2C$ zum $PtCl^2$ als zum $2PtCl^2$ die Ursach ist, dafs das salpetersaure Silber eine theilweise Zersetzung der Verbindung mit letzterem zu bewirken im Stande ist.

Mit diesen Betrachtungen ging ich zur nähern Untersuchung einer Substanz über, welche man erhält, wenn man Ammoniak zu einer Auflösung von Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium oder -Ammo-

Digitized by Google

nium setzt, oder auch Kali zur letztern Verbindung. Ich habe dieselbe in meiner eben genannten Abhandlung §. 24 und §. 43 bereits berührt, aber meine Zeit gestattete mir damals nur eine flüchtige Beobachtung. Aus Unachtsamkeit habe ich angeführt, dafs dieses Salz eine weifse Farbe besitze, da es doch gelb, obwohl sehr hell von Farbe ist, auch in der That bisweilen fast ungefärbt erscheinen kann.

Ich vermuthete nun, dafs dieses Salz Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak seyn und demnach bestehen müsse aus:

$2Pt$	=	2466,5200
$4Cl$	=	885,3000
$4C$	=	305,4780
$8H$	=	49,9184
N^2H^6	=	214,4784

das Mischungsgewicht desselben würde demnach 3921,9612 seyn.

Da verschiedene Umstände bei Darstellung und im Verhalten dieses Salzes (die weiter unten erörtert werden sollen) aufser Zweifel setzten, dafs es Platin und Doppelt-Kohlenwasserstoff und letzteres in demselben Verhältnifs enthalte, wie das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin, und, wenn es z. B. aus Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium gewonnen, kein Chlorkalium darin vorhanden sey: so blieb blos die experimentelle Beantwortung der Frage übrig, in welchem Verhältnisse sich das Ammoniak darin befinde, und ich hatte daher nur nöthig, die darin enthaltenen Mengen vom Platin und vom Chlor aufzusuchen. Zu dem Ende habe ich folgende zwei Versuche angestellt:

A. 1,305 Grm. reinen und im Wasserbad ausge-

trockneten Salzes wurden in einem Porcellantiegel so lange geglühet, bis die Masse nicht mehr an Gewicht verlor. Das hierbei erhaltene Platin wog 0,815 Grm.; nach der angeführten Hypothese berechnet, würde jene Menge 0,82 Grm. Platin gegeben haben. Oder für 100 Theile des Salzes gab der Versuch 62,452 Platin und nach der Hypothese würden sie 62,890 gegeben haben.

B. 1,369 Grm. gleichfalls reinen und trockenen Salzes wurden mit Hülfe eines Platindrahts, ohne den geringsten Verlust, in einem Porcellantiegel mit einer gehörigen Menge kohlensauren Kalis gemengt, und über das Gemenge wurde noch eine ziemlich dicke Schicht von kohlensaurem Kali ausgebreitet, um desto sicherer einem etwaigen Verluste von Chlor zu entgehen. Dieses Gemenge wurde bei langsam steigender Hitze gehörig durchgeglüht, hierauf erst mit Wasser, sodann mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugt und das Unaufgelöste auf einem sehr kleinen Filter gesammelt, welches nachher in einem Porcellantiegel, sammt dem darauf gesammelten Gemenge von Kohle und Platin, gehörig verbrannt ward. Das Durchgelaufene wurde mit Salpetersäure übersetzt und mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt und das ausgewaschene Chlorsilber in einer Porcellanschale bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt.

Ich erhielt hierbei 0,855 Grm. Platin oder auf 100 Th. des Salzes 62,454 Platin; die Hypothese erforderte für die angewandte Salzmenge 0,86. Das Gewicht des Chlorsilbers betrug 1,256 Grm., worin (wenn das Chlorsilber = 1351,607 Silber + 442,65 Chlor) 0,30986 Chlor, folglich auf 100 Th. des Sal-

Digitized by Google

zes 22,634 Chlor. Die Hypothese erforderte 22,573 und 1,369 Grm. des Salzes, würde hiernach 1,2526 Chlorsilber geliefert haben.

Alles stimmt folglich mit der vermutheten Zusammensetzung. Die Formel für dieses Salz ist also $(4H^2C + PtCl^2) + (N^2H^6 + PtCl^2)$, und es ist mithin eine der merkwürdigen Verbindungen, in welchen das Ammoniak die Stelle von Chlorammonium oder des andern positiv-chemischen Chlorids im Allgemeinen vertritt. Dasselbe gilt nämlich von der grünlichen, pulverförmigen, von *Magnus* aufgefundenen Verbindung, (die, wie man sieht, das letzte Glied dieses Kohlenwasserstoff-Chlorplatinsalzes bildet) und von denen, welche Fluorsilicium und Fluorbor mit Ammoniak liefern u. a. m. *) Aber ein ganz

*) Sollte nicht die Ursache dieses Umstandes, dafs, so zu sagen, das chemische Gleichgewicht in Zusammensetzungen bei Umwandlung des Ammoniaks in Chlorammonium unverändert bleibt, oder mit anderen Worten, dafs das Ammoniak sich dem Chlorammonium äquivalent verhält — sollte nicht die Ursache davon die seyn, dafs die hinzukommenden Quantitäten des Wasserstoffs und Chlors sich beiderseitig gegen einander aufwägen (N^2H^6 äquivalent mit $N^2H^6Cl^2$, weil $H^2 + Cl^2$ sich gegen einander aufwägen)? — Auf ähnliche Weise könnte man dann natürlich die Sache bei verschiedenen anderen Verbindungen sich vorstellen. — In jedem Falle sieht man klar, welchergestalt die Chloride in diesen Verbindungen sich als analog mit den Alkali und Säure bindenden Oxyden erweisen. — Auch das Kali scheint ebenfalls mit dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin eine, dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak entsprechende, Verbindung liefern zu können; denn als ich eine gewisse Menge doppelt-kohlensauren Kalis zu einer Auflösung des Kaliumsalzes setzte, erhielt ich, nachdem diese Mischung etwas gestanden hatte, zuvörderst

Digitized by Google

besonders merkwürdiger Umstand bei jener Verbindung ist der, dafs sie so ausgezeichnet deutlich auf einmal die Analogie des Platin-Protochlorides mit den Säuren und des Kohlenwasserstoffes mit den Alkalien darthut, welcher letztere sich nämlich hier in dem einen Gliede als Stellvertreter für den alkalischen Stickstoffwasserstoff, das Ammoniak, vorfindet; und obwohl ich glaube, dafs man, um nicht mögliche tiefer gehende und umfassendere Analogien aus dem Gesichte zu verlieren, nicht vergessen dürfe, was gegen die, bekanntlich insbesondere von *Dumas* und *Boullay* entwickelte, Ansicht, *) die zusammengesetzten Naphtha-Arten als eigentliche Kohlenwasserstoff-Salze zu betrachten, eingewandt werden kann: so scheint dieselbe doch unläugbar mehr und mehr Festigkeit zu gewinnen.

Ueber das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak habe ich hier noch folgende, dessen Eigenschaften und Darstellung anlangende, Bemerkungen beizufügen:

Frisch bereitet, besitzt dieses Salz eine rein hellgelbe Farbe, welche aber, wenn es einige Zeit lang aufbewahrt wird, insbesondere unter dem Einflusse der Luft und des Lichtes, wie das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin für sich und dessen Verbindungen mit Chlorkalium oder mit Chlorammonium, nach und nach

---

einen goldgelben Niederschlag auf dem Boden des Gefäfses, der aber zu bald braun wurde und folglich sich veränderte, als dafs ich ihn näher hätte untersuchen können.

*) *Poggendorff's* Ann. d. Ph. u. Ch. B. XII. S. 459 oder Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1828. 1. 337 ff.

Digitized by Google

immer trüber wird. Obwohl es schwer löslich ist im Wasser, so ist es doch keinesweges darin unlöslich; es scheint mir leichter löslich zu seyn als Gyps, daher der Niederschlag durch Ammoniak nicht wohl hervorzubringen ist, wenn die Salzlösung sehr verdünnt ist. Ebenso wird es vom Alkohol gelöst und scheint darin löslicher zu seyn, als im Wasser. Eine alkoholische Lösung läfst sich bisweilen zur Trockenheit verdampfen und gemeinhin ohne Zersetzung, aber mit einer wässerigen Lösung läfst sich das schwer ausführen. Es hat keine Neigung zur Krystallisation gezeigt. Stellt man es, mit Weingeist oder Wasser übergossen, längere Zeit hin, so zeigt die Farbe, dafs es eine Veränderung erleidet. In wässeriger Auflösung zum Kochen erhitzt, scheidet sich metallisches Platin aus, wie aus den anderen in der oben genannten Abhandlung beschriebenen Verbindungen. Mit Kalilauge erhitzt, entwickelt sich Ammoniakgas daraus.

In einem Destillirapparat erhitzt, liefert es brennbare Luft, Salzsäuregas und Salmiak, und es bleibt ein Gemenge von Platina und Kohle zurück. Man sieht, dafs dieses mit der oben angeführten Zusammensetzung stimmt, wonach wir 4 Mafs Ammoniakgas, 4 Mafs schweres Kohlenwasserstoffgas (worin 8 Mafs Wasserstoffgas) und 4 Mafs Chlorgas hier vor uns haben. Während nämlich 2 Mafs Chlor + 2 Mafs Wasserstoff mit dem Ammoniak den Salmiak liefern, geben die anderen 2 Mafse Chlor + 2 M. Wasserstoff Salzsäuregas, und die übrigen 4 Mafse Wasserstoff mit einem Theile des Kohlenstoffes die brennbare Luft, welche besonders aus gewöhnlichem leichten Kohlenwasserstoffgase zu beste-

Digitized by Google

hen scheint. Wird das Verbrennen in freier Luft unternommen, so wird die Masse bis zuletzt von Feuer durchfahren.

Das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak wird vom Ammoniak, in gehöriger Menge angewandt, zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit aufgelöst. Man erhält dieses Salz nicht blos durch Hinzusetzung von kaustischem Ammoniak zu Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium, oder -Ammonium, oder von kaustischem Kali zu dem letzteren, sondern ebenso auch geraden Weges aus dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin, durch Hinzufügung von Ammoniak. Auch kann man überall kohlensaures Ammoniak anstatt des kaustischen anwenden, in welchem Falle dann die Ausfällung unter starkem Aufbrausen vor sich geht. — Hat man das Salz aus Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Kalium dargestellt, so nimmt man beim Verdampfen der abgegossenen Flüssigkeit deutlich wahr, dass Chlorkalium durch das Ammoniak frei gemacht worden; nur erhält man dasselbe nicht rein, weil die Flüssigkeit einen Theil Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak aufgelöst zurückhält. Setzt man verdünnte Salzsäure zu dem Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammoniak, so wird die Farbe schnell dunkeler gelb, das Pulver löset sich leicht und man hat Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammonium. — Dieses ganze Verhalten und alle Umstände dabei stimmen folglich vollkommen überein mit der angenommenen Zusammensetzung.

Bei der Darstellung dieses Salzes muss man dafür Sorge tragen, dass die Auflösung, aus welcher es gefällt werden soll, ziemlich concentrirt sey, weil man sonst,

Digitized by Google

vermöge seiner Löslichkeit, einen bedeutenden Theil desselben verliert. Ferner mufs man dafür sorgen, dafs das Fällungsmittel nicht in zu beträchtlichem Ueberschusse hinzugefügt werde, besonders wenn man *kaustisches* Ammoniak anwendet, weil sonst, übereinstimmend mit dem Obengesagten, schnell theilweise Zersetzung sich einzustellen beginnt, weshalb es auch am besten ist, dasselbe mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak zu bereiten. Um den Niederschlag möglichst schnell auswaschen zu können, wendet man am besten das Kohlenwasserstoff-Chlorplatin-Ammonium an. Das Ammoniaksalz, welches ich analysirt habe, wurde ohne Hülfe eines Filters von mir ausgewaschen, nämlich blos durch schnell ausgeführte Aufsaugung kleiner Portionen Wassers; und das Trocknen habe ich zuvörderst im luftleeren Raume, nachher mit Hülfe von kochendem Wasser bewerkstelligt. Die Masse verliert so gut wie nichts am Gewichte bei letzterer Behandlung, wenn sie zuvor hinreichend lang über der Luftpumpe mit Schwefelsäure aufgestellt worden war. Wenn der Niederschlag als ein dünner Brei in einer flachen Schale zum Trocknen gebracht ist, so findet man gemeiniglich, insbesondere wenn kaustisches Ammoniak zur Fällung gebraucht worden, den äufsersten Rand der trockenen Masse bräunlich; dieser läfst sich indefs leicht abschaben.

Digitized by Google

Anhang.

I. *Ueber Platinaglühlampen und Lampenessig.*

Am Schlusse dieser interessanten Untersuchungen des Herrn Professor *Zeise* über die Producte der Wechselwirkung zwischen Platinchlorid und Alkohol wird es nicht unangemessen seyn, noch einmal, von technischem Gesichtspunct aus, einen Blick zurückzuwerfen auf die bekannten Wirkungen des (insonderheit fein zertheilten) metallischen Platins auf den Alkohol, von welchen die vorstehenden Untersuchungen ausgingen und in der That auch zunächst veranlafst worden sind.

Beide Haupterscheinungen dieses merkwürdigen Processes, sowohl das Erglühen des Platins im Alkoholdampf, als auch die dabei Statt findende Umwandelung dieses Dampfes in Essigsäure, beeilte man sich, gleich nach ihrer Entdeckung, für technische Zwecke zu benützen, wofür sie sich auf den ersten Blick so vortheilhaft zu empfehlen schienen. Doch traten dieser technischen Anwendung bald eine Menge von Hindernisse und Schwierigkeiten in den Weg. Man construirte zuerst *Glühlampen*, (oder diese Glühlampen gingen vielmehr der eigentlichen Entdeckung des hier besprochenen merkwürdigen Processes vorher) deren flammenloses Licht sich zu einer, mit der geringsten Feuersgefahr verknüpften, Beleuchtung, insbesondere zu Nachtlampen, ungemein gut zu eignen schien; der starke widerliche, leicht heftige Kopfschmerzen erregende und unfehlbar der Gesundheit nachtheilige, Geruch, welche die dabei entwickelten Dämpfe in den Gemächern verbreiteten, in welchen diese Lampen aufgestellt wurden, hat sich aber der daurenden Einfüh-

Digitized by Google

rung dieser eben so netten als einfachen Apparate im gewöhnlichen Leben widersetzt. Indessen liegt es sehr nahe, dieselben dadurch wieder zu Ehren zu bringen, dafs man, wo möglich, durch Condensation jener übelriechenden Dämpfe, das Hindernifs aus dem Wege zu räumen sucht, welches ihrer allgemeineren Anwendung im Wege steht. Eine solche Vorrichtung ist im nachfolgenden, aus einem Briefe an Herrn Professor *Jameson* im *Edinb. new philos. Journ.* (Jan. — März 1831. S. 359—360) entlehnten Aufsatze beschrieben und durch Zeichnungen versinnlicht worden, welche auf der, zum vorigen Bande des neuen Jahrbuches gehörigen, 2ten Kupfertafel Fig. 4 und 5 nachgesehen werden können.

Beschreibung einer Platinlampe,

von

George Merryweather, Esq. of Whitby.

„Der untere Theil der Lampe (Fig. 4) ist aus Zinn gefertigt und bildet den Weingeist-Behälter, der grofs genug ist, um ein ganzes Quart Alkohol fassen zu können; der Boden desselben ist innen concav, damit der Baumwollen-Docht auch den letzten Tropfen des Weingeistes aufzusaugen vermöge. Nachdem man den Docht (*D*) an der Spitze kranzförmig ausgebreitet hat, steckt man ein kleines Gehäuse von Platindraht, welches *ein* Stück Platinschwamm (*C*) enthält, so in die Mitte des Dochtes ein, dafs es denselben beinahe berührt, ohne indefs wirklich damit in Berührung zu kommen. Nachdem der Behälter mit Alkohol gefüllt worden, wird der Docht angezündet, und eine Minute nachher, wenn der Platinschwamm glüht, wird die Flamme rasch wieder ausgeblasen und die Glasdecke

Digitized by Google

(*B*) unmittelbar nachher über das Platin gestürzt. *) Ohne weitere Sorgfalt oder Aufmerksamkeit zu bedürfen, wird das Platin 13 bis 14 Tage und Nächte hindurch fortglühen. Ein ähnlicher Apparat ist während dieses Zeitraums im hiesigen Universitätsgebäude glühend erhalten worden. Wenn eine Heberröhre mit einem (eine hinlängliche Menge Alkohols enthaltenden) Behälter und mit dem Boden des Weingeistbehälters der Lampe verbunden wird, so stehe ich nicht an zu behaupten, dafs die Platinkugel Jahre lang fortglühen werde, da der Platinschwamm nicht im Geringsten beschädigt zu werden scheint, wenn man ihn beständig im glühenden Zustand erhält."

„Ich habe eine ähnliche Lampe in kleinerem Mafsstabe construirt, welche 8 bis 10 Stunden lang fortglühet; diese gewährt eine hinreichende Menge Licht, um das Zifferblatt einer Uhr in der Dunkelheit der Nacht zu erkennen. Sie verursacht keine Belästigung durch einen Lichtschein. Wenn man Licht braucht, darf man die Glasdecke nur aufheben und das Platin leise mit einem Zündhölzchen von chlorsaurem Kali berühren, um dasselbe augenblicklich zu entzünden; und es dient dieser Lampe zu nicht geringer Empfehlung, dafs auch nicht die geringste Feuersgefahr dabei zu fürchten ist."

„Gegen diese Art von Lampen sind zwei abschreckende Einwürfe gemacht worden: die Kosten des Alkohols und der Geruch, welcher sich in dem Gemache verbreitet, wo sie aufgestellt ist. Als Mittel zur Beseitigung des erstern habe ich durch Versuche gefun-

*) *A* bezeichnet den Dampfausführungskanal der Glasdecke; *C* den Zutritt der Luft vermittelnde Löcher.

Digitized by Google

den, dafs gleiche Theile Alkohol und Branntwein (*whisky*) ihren Zweck eben so gut erfüllen, als reiner Alkohol; und selbst mit $\frac{1}{3}$ Alkohol und $\frac{2}{3}$ Branntwein geht es noch recht gut, und nach meiner Berechnung machen dann 8 Stunden *einen* Pence Unkosten. Als Mittel zur Beseitigung des zweiten Einwurfes habe ich eine Vorrichtung zur Condensirung des Dampfes ersonnen, von welchem ich gleichfalls eine Zeichnung entworfen habe. (Fig. 5.) Damit man seine Einrichtung leichter verstehen möge, habe ich ihn durchsichtig dargestellt, aber in der That ist er von Zinn und wird an einem Nagel in der Wand (*G*) aufgehängt. Der gläserne Dampfkanal der Lampendecke wird in die zinnerne Röhre des Condensators eingefügt, der den starken Geruch des Dampfes vollkommen vernichten wird. Die condensirte Flüssigkeit wird durch den Hahn an der einen Seite des Condensators abgelassen, und man wird finden, dafs sie aus einem Gemische von Wasser, Essigsäure und einigen anderen Ingredientien, welche sie dem Platin verdankt, besteht."

„Noch kann hinzugefügt werden, dafs diese Lampe in allen Bergwerken sich sehr nützlich erweisen dürfte als ein immerwährendes Licht, auf welches man sich verlassen kann, wenn der Behälter nur von Zeit zu Zeit wieder gefüllt wird."

Edinburgh, am 5ten März 1831.

Viel gröfser und ungleich schwieriger zu beseitigen, sind aber die Hindernisse, welche den Versuchen, diesen Procefs zur Essigsäure-Erzeugung im Grofsen zu benützen, in den Weg treten; und schon

Digitized by Google

der einzige Umstand, dafs die Essigsäure um so mehr mit fremdartigen Substanzen verunreinigt wird, je mehr man den Procefs beschleunigt, so dafs das feinzertheilte metallische Platin (wie in den Glühlampen) beständig im Glühen erhalten wird, und dafs, wenn man den Procefs so verlangsamt, dafs das Glühen ganz vermieden wird, die Wirkung des Platins bald aufhört, und die dabei erzeugte Essigsäure dennoch keinesweges rein ist, erregt wenig Hoffnungen zu einem günstigen Erfolge.

In der That lieferten alle Versuche, welche der Unterzeichnete in dieser Beziehung schon seit Jahren angestellt hat, so sehr diese auch vervielfältigt und auf das Mannigfachste abgeändert wurden, nie eine reine Essigsäure. So lange Alkoholdampf im Ueberschusse vorhanden ist, bildet sich Essigäther (was mit den Ansichten von *Dumas* und *Boullay* über die zusammengesetzten Aetherarten offenbar sehr gut zusammenstimmt) und auch die gelbe oder braungelbe Substanz, auf welche *Liebig* wiederholt aufmerksam gemacht hat,*) ist seiner Beobachtung bei diesen Versuchen nicht entgangen. Herr Professor *Liebig* ist geneigt, diese Substanz für analog mit derjenigen zu erklären, welche sich aus *Döbereiner's* Sauerstoffäther durch Kali abscheiden läfst, die *Döbereiner* bekanntlich unter dem Namen des Harzes aus dem Sauerstoffäther beschrieben hat. Wahrscheinlich dieselbe Substanz schied *Liebig* auch aus dem schweren Salzäther ab, wie früherhin bereits *Duflos* aus demselben Präparat, aus dem versüfsten Salzgeist und dem rohen Aether, so wie aus dem Sal-

*) *Poggendorff's* Ann. (XVII. 106 u. 110) und neuerlichst in *Geiger's* und *Liebig's* Magazin (April 1831).

Digitized by Google

peteräther, welcher bekanntlich oft ganz gelb davon gefärbt zu seyn pflegt. Auch durch Behandlung des Alkohols mit kaustischem Kali erhält man bekanntlich eine braungelbe harzähnliche Substanz, und ebenso pflegt die künstliche Ameisensäure eine braungelbe Substanz in sehr geringer Menge zu enthalten, welche sich durch Alkalien abscheiden läfst. Eine vergleichende Untersuchung dieser Körper wäre der darauf verwandten Mühe wohl werth. Herr Professor *Liebig* scheint geneigt, die Entstehung jenes Körpers jederzeit von einem Gehalt an Sauerstoffäther abzuleiten, der mit Unrecht, und nur auf einige unzuverlässige und oberflächliche Versuche gestützt, von einigen französischen Chemikern aus der Reihe der Aetherarten ausgestrichen und blofs für einen an Weinöl (das jedoch unter den Umständen seiner Bildung kaum entstehen könne) ungemein reichen gewöhnlichen Aether gehalten worden sey.

In der That hat *Duflos* bereits durch Versuche die Unrichtigkeit dieser Angabe jener französischen Chemiker nachgewiesen, *) und da er bei demselben Processe, nach dem verschiedenen Verhältnisse der Ingredientien, bald Sauerstoffäther, bald Essigäther oder reine Essigsäure, durch Zerlegung des Sauerstoffäthers mit Kali aber immer essigsaures Kali neben jener harzigen Substanz erhielt: so hielt er den Sauerstoffäther für eine Modification des gewöhnlichen Essigäthers, welche sich zu demselben ähnlich wie der schwere Salzäther zum leichten verhalte, mithin durch einen geringern Gehalt an Wasserstoff vom gewöhnli-

*) *Kastner's* Archiv XIV. 308.

Digitized by Google

chen Essigäther sich unterscheide. Defshalb schlug *Duflos* vor, den letztern mit dem Namen des *leichten*, den Sauerstoffäther aber mit dem Namen des *schweren Essigäthers* zu bezeichnen. *) Da *C. G. Gmelin* gezeigt hat, dafs man durch Destillation von Weingeist mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure Ameisensäure erhalte, so könnte man leicht auf den Gedanken gerathen, Sauerstoffäther und Ameisenäther seyen nur verchiedene Namen für ein und dasselbe Product; auch die von *Duflos* ausgesprochene Ansicht würde damit in gewisser Beziehung keinesweges im Widerspruche stehen, aber die Eigenschaften und das Verhalten dieser beiden Aetherarten, so weit sie gegenwärtig bekannt sind, beweisen, wie es scheint, die Verschiedenheit derselben. Weitere Versuche werden Entscheidung bringen. Wie dem aber auch sey, so ist wenigstens so viel gewifs, dafs bei allen diesen Processen Oxydation und Deshydrogenation des Alkohols in ähnlicher Weise Statt finde, wie bei der Essigsäure-Erzeugung aus dem Alkohol vermittelst des metallischen Platins, und dafs, wie deutlich genug schon aus dem bisher Angeführten hervorgeht, bei der Oxydation des Alkohols durch Hyperoxyde oder Metallsäuren die Natur des Productes von dem Verhältnisse der Ingredientien sehr abhängig erscheint, was indefs in gewisser Beziehung nicht minder für die Wirkung des Platins gelten möchte. — Stoff genug zu neuen Untersuchungen.

Für den hier zunächst besprochenen Zweck aber ist es vor Allem nöthig, die durch Wirkung des Pla-

*) A. a. O. S. 311 Anm.

Digitized by Google

uns erzeugte unreine Essigsäure, die man zum Theil wohl auch mit den Namen der *Lampensäure* und des *Lampenessigs* zu bezeichnen beliebt hat, einer genaueren Analyse zu unterwerfen, um darüber entscheiden zu können, ob dieser Procefs sich vielleicht so leiten lasse, dafs er technisch vortheilhaft zur Darstellung der Essigsäure zu benützen sey, was, wie die Sachen gegenwärtig stehen, nicht der Fall zu seyn scheint, obwohl sich der Unterzeichnete gern bescheidet, dafs andere Chemiker bereits im Besitze von, zur Erreichung dieses Zweckes erforderlichen, Handgriffen seyn können, deren Nichtkenntnifs Veranlassung war, dafs seine Versuche ohne Erfolg geblieben sind.

Indefs ist man auch noch im Besitz anderer Hülfsmittel, welche vielleicht sicherer und vortheilhafter zu demselben Ziele führen, als das Platin. Ich habe hierbei nicht etwa die interessanten Erfahrungen neuester Zeit von *Sérullas* im Sinne, aus welchen hervorgeht, dafs auch Chlorsäure und Bromsäure den Alkohol in Essigsäure umwandeln, *) weil diese Entdeckung, aus nahe liegenden Gründen, lediglich wissenschaftlichen Werth zu haben, aber keiner technischen Anwendung fähig zu seyn scheint. Vielmehr ziele ich auf die vorhin angeführten, von *Duflos* ermittelten Thatsachen, dafs man durch Destillation des Alkohols mit Hyperoxyden oder mit gewissen metallsauren Salzen und Schwefelsäure, bei einem gewissen Verhältnisse der Ingredientien, auch reine Essigsäure erhalten könne. Vorzüglich würde sich die Anwendung des chromsau-

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* XLV. 208 ff. und daraus in *Poggendorff's* Ann. XX. 591.

Digitized by Google

ren Kalis dazu empfehlen; Manganhyperoxyd wirkt zu langsam, mangansaure Salze liefern kein nutzbares Nebenproduct, während die Rückstände von der Destillation mit chromsauren Kali zur Darstellung des Chromgrüns und anderer Chrompräparate verwandt werden könnten, wenn man es nicht vorzieht, von Neuem chromsaures Kali daraus zu bereiten. *) Es sollen im pharmaceutischen Institute noch einige Versuche über diesen Gegenstand angestellt und deren Erfolg zu seiner Zeit im Jahrbuche mitgetheilt werden. Im günstigsten Falle, wenn auch wirklich ganz reine Essigsäure in dieser Weise dargestellt werden könnte, wird es allerdings immer noch darauf ankommen, ob die Kosten des Materials und der Bearbeitung nicht am Ende die pecuniären Vortheile der schnelleren Production einer concentrirten Essigsäure überwiegen, da sie zu technischen und ökonomischen Zwecken doch meistens nur im verdünnten Zustand angewandt zu werden pflegt, und die Handgriffe bei der gewöhnlichen Essigbereitung in neuerer Zeit (insbesondere durch *Kastner's* Gradirung) so sehr vervollkommnet worden sind.

II. *Ueber die Verschiedenheiten des Chlor- und des schweren Salzäthers.*

Da Herr Professor *Zeise* §. 42. (S. 58) seiner ersten Abhandlung bei *Morin's* Untersuchungen über den Chloräther, oder das Oel des ölerzeugenden Gases, und über den schweren Salzäther (welche beide nach dem-

*) Die erhitzte Mischung von chromsaurem Kali und Alkohol liefert auch eine sehr schöne grüne Tinte, wie *Duflos* an einem andern Orte bereits bemerkt hat.

Digitized by Google

selben vollkommen gleich zusammengesetzt seyn sollen) verweilt: so wird es hier an seiner Stelle seyn, noch hinzuzufügen, dafs die eben angeführten Bemerkungen *Liebig's* zum Theil aus einer, neuerlich a. a. O. publicirten, Prüfung der Angaben *Morin's*, welche jener ausgezeichnete deutsche Chemiker vor Kurzem angestellt hat, entlehnt worden sind. Herr Prof. *Liebig* macht in seinem Aufsatz aber nicht nur auf die Unzuverlässigkeit der Versuche *Morin's* und die Unhaltbarkeit der Resultate, welche er daraus hergeleitet hat, aufmerksam, sondern theilt zugleich auch noch einige directe Versuche mit, deren Resultate, wie sich erwarten liefs, mit *Morin's* Angaben im gröfsten Widerspruche stehen.

Nicht blos durch mehrere physische Eigenschaften unterscheiden sich beide Aetherarten, sondern besonders auffallend, wie schon *Robiquet* und *Colin* beobachtet haben, durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Vitriolöl, von welchem nur der schwere Salzäther verkohlt wird, während der Chloräther, selbst in gelinder Wärme, ohne zersetzt zu werden, sich davon abdestilliren läfst. Und schon dieses Verhalten spricht zugleich auch offenbar gegen die von *Morin* angegebene Zusammensetzung des Chloräthers aus Chlorkohlenstoff und Kohlenwasserstoff. Herr Professor *Liebig* überzeugte sich ferner noch durch directe Versuche, dafs, wenn man Chlorkohlenwasserstoff tropfenweis in kochendes Vitriolöl fallen läfst, keine Spur Chlorkohlenstoff dabei ausgeschieden, wohl aber eine grofse Menge Chlorkalium erzeugt werde, wenn man denselben Körper durch wässeriges Kali zersetzt, wovon

Digitized by Google

der Chlorkohlenstoff bekanntlich nicht verändert wird. Durch Aetzkali gereinigtes ölbildendes Gas und durch chlorigsauren Kalk oder durch Waschen mit Wasser gereinigtes Chlorgas, (welche Reinigungen Herr *Morin* ganz unterlassen zu haben scheint) verdichten sich zudem, nach *Liebig's* neueren Versuchen, übereinstimmend mit früheren Erfahrungen, in gleichen Volumen, über Wasser, zu Chloräther oder zu Oel des ölerzeugenden Gases, ohne dafs das Wasser dabei bedeutend sauer wird; nur ein Ueberschufs von Chlor säuert das Wasser merklich, wahrscheinlich durch Zersetzung eines Theiles vom Chloräther. Eine sehr geringe Menge Säure, welche das Wasser auch im erstern Falle wohl zu enthalten pflege, rührt wohl von etwas, dem ölbildenden Gase beigemengten und demselben sehr schwierig entziehbaren, unzersetzten Alkohol- oder Aetherdampf her. — Dagegen fand *Liebig*, dafs absoluter Alkohol, wenn man fortwährend Chlorgas darin einstreichen läfst, unter Entwickelung eines dem Chlorgas entsprechenden Volums von Salzsäuregas fast vollständig in schweren Salzäther, und zwar zu einem dem angewandten Alkohol beinahe ganz gleichen Volume desselben, umgewandelt werden könne. Dieser Aether wird aber beim Waschen mit Wasser bis auf etwa den 8ten Theil nicht sowohl aufgelöst, als vielmehr zersetzt, indem das Waschwasser keinen Salzäther enthält, sondern, aufser freier Salzsäure, (wie beim Salpeteräther der Fall) Sauerstoffäther, durch dessen Zersetzung mit Kali Essigsäure und jener braungelbe harzartige Körper, von welchem oben die Rede war, (beide an Kali gebunden und durch Säuren davon abscheidbar) erzeugt

Digitized by Google

werden. Herr Professor *Liebig* ist der Meinung, dafs die Essigsäure, welche *Pfaff* bei Darstellung des schweren Salzäthers bemerkt hat,*) auch erst durch Einwirkung des Kalis erzeugt worden sey, gleichzeitig mit einer extractiven Materie, welche *Pfaff* nicht genauer untersucht hat, die aber sehr wahrscheinlich identisch ist mit der vielbesprochenen braungelben harzartigen Substanz aus dem Sauerstoffäther. Auf diesem Gehalt an Sauerstoffäther beruht, nach *Liebig's* Meinung, gröfstentheils die Verschiedenheit des schweren Salzäthers vom Chloräther. Und sind auch wiederholte und umfassendere, mehr in das Einzelne gehende, Untersuchungen sehr wünschenswerth, um noch manche Dunkelheiten, welche uns hier noch nicht ganz zur Klarheit kommen lassen, zu zerstreuen: so ist doch so viel gewifs, dafs *Morin's* Angaben thatsächlich kein Zutrauen verdienen, vielmehr geradezu als unrichtig betrachtet werden müssen, was sich ohnehin schon aus *Gay-Lussac's* Versuchen über die Dichtigkeit der Dämpfe des Chlorkohlenwasserstoffs und aus *Mitscherlich's* Beobachtung über Zerlegung desselben mit Wasser im Sonnenlichte, wobei er in Salzsäure und Essigäther zerfällt, ($Cl^2 C^2 H^4 + H^2 O = Cl^2 H^2 + C^2 H^4 O$) mit einiger Gewifsheit vorhersagen liefs. Manche interessante Combinationen liefsen sich hierbei noch machen, wodurch indefs künftigen Untersuchungen nicht vorgegriffen werden soll, da sie ohne diese doch keine Entscheidung gewähren können.

*) Jahrb. XXV. 204.

Digitized by Google

Fig. 2.

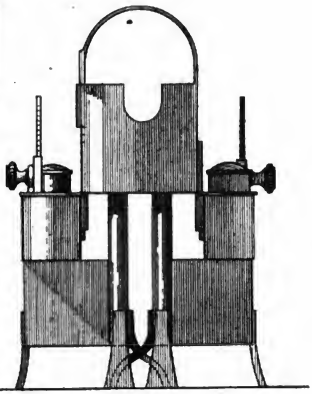


Fig. 6.

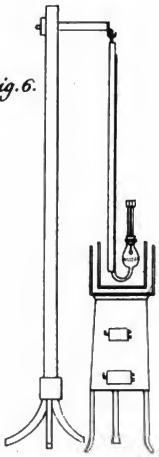


Fig. 4.

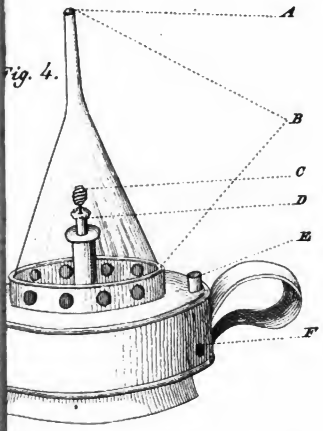
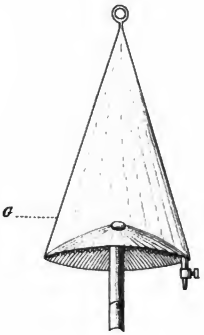


Fig. 5.



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google